

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
SISTEMAS ÓLEO DE FARELO DE ARROZ / ÁCIDO GRAXO / ETANOL /
HEXANO**

Wagner Luiz Priamo
Engenheiro de Alimentos

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
Orientador (DEA/FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador (DEA/FEA/UNICAMP)

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Alimentos

Campinas, Fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

P93d Priamo, Wagner Luiz
Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas óleo de farelo de arroz, ácido graxo, etanol, hexano / Wagner Luiz Priamo. – Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista
Co-orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Óleo de farelo de arroz. 3. Espectroscopia infravermelho. 4. NRTL. 5. Óleos vegetais. 6. Refino. I. Batista, Eduardo Augusto Caldas. II. Meirelles, Antonio José de Almeida. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.
(ckn/fea)

Titulo em inglês: Liquid-liquid equilibrium for the system of rice brain oil + commercial oleic acid + anhydrous ethanol + hexane

Palavras-chave em inglês (Keywords): Liquid-liquid equilibrium, Rice brain oil, Near infrared spectroscopy, NRTL, Vegetable oils, Refining

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Eduardo Augusto Caldas Batista

Maria Regina Wolf Maciel

Marcos Lúcio Corazza

Martin Aznar

Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel
(Membro)

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
(Membro)

Prof. Dr. Martin Aznar
(Membro)

Dedicatória

Aos meus pais, Sergio e Suzana,

A vocês, que são exemplos de fé, força e coragem, a fortaleza que me protege em todos os momentos da vida. Suas palavras positivas garantiram meu equilíbrio e deram-me energia para vencer. MUITÍSSIMO obrigado por tudo que fazem por mim e por estarem sempre presentes ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

Ao Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista, orientador e amigo,

Pela amizade, incentivo, pensamentos positivos e confiança depositada ao longo destes dois anos de mestrado. Agradeço-lhe pela orientação e pelas várias vezes em que deixou de lado suas atividades particulares para ficarmos debatendo e discutindo a melhor forma de conduzir este trabalho. Expresso aqui, meus sinceros agradecimentos e profundo respeito a este profissional.

Ao Dr. Antonio José de Almeida Meirelles,

Pela amizade, aceite na minha co-orientação e também pelas diversas horas de discussão sobre este trabalho. Quero expressar meu respeito e agradecer pela oportunidade de dividirmos o mesmo grupo de pesquisa nesse período.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP),

Pela oportunidade da realização de mais esse projeto profissional.

Aos Professores,

Aqueles que me conduziram, orientaram, aconselharam e transmitiram seus conhecimentos e experiências.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo,

Pela credibilidade e apoio financeiro concedidos, os quais foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos Colegas,

Meus companheiros, amigos em todas as horas, vindos dos mais diversos lugares, cada um com suas particularidades e costumes. Caros, tenham certeza, vocês colaboraram muito para a completa realização de mais esta etapa.

Aos amigos do ExTrAE,

Gostaria de agradecer a todas essas pessoas pelos ótimos momentos em que passamos juntos. Com certeza, suas presenças tornaram nosso ambiente de trabalho mais alegre e o tempo passou mais depressa, fazendo com que o trabalho fosse realizado com mais facilidade e tranquilidade. Nunca esquecerei vocês: Bárbara, Fernanda, Losi, Tanakinha, Irede, Klícia, Mariana, Natália, Priscila, Hugo e Walter.

Ao Amigo Marcelo Lanza,

Meu companheiro de pesquisa e de laboratório a muito tempo, gostaria de agradecer pela amizade, ajuda e suporte em todas as etapas deste trabalho.

À Camila Peixoto,

Agradeço-te pela companhia, amizade e presença sempre positiva, fazendo com que todos os obstáculos fossem pequenos e facilmente superáveis.

Aos membros da banca examinadora,

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Martin Aznar, Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza e à Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel pelas correções e sugestões, as quais foram de fundamental importância no complemento desta dissertação.

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|-----|
| Resumo | XIX |
| Abstract | XXI |
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 2.1 – ÓLEO DE FARELO DE ARROZ | 7 |
| 2.2 – EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO | 10 |
| 2.3 – REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS | 13 |
| 2.4 – UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 17 |
| 2.5 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO | 19 |
| 2.6 - MODELAGEM TERMODINÂMICA | 22 |
| 3 – MATERIAL E MÉTODOS | 27 |
| 3.1 - REAGENTES | 27 |
| 3.1.1 - Óleo Vegetal | 27 |
| 3.1.2 - Solventes Orgânicos | 27 |
| 3.2 - EQUIPAMENTOS | 27 |
| 3.3 - MÉTODOS ANALÍTICOS | 28 |
| 3.3.1 - Caracterização do Óleo de Farelo de Arroz e Ácido Oléico Comercial | 28 |
| 3.3.2 – Metodologia Convencional para Quantificação das Massas das Fases | 29 |
| 3.3.2.1 - Solvente | 29 |
| 3.3.2.2 – Determinação do Teor de Ácidos Graxos Livres por Titulação | 29 |
| 3.4 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 30 |
| 3.4.1 - Determinação da Curva de Solubilidade – Gotejamento | 30 |
| 3.4.2 - Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido | 34 |
| 3.4.3 - Método Analítico de Espectroscopia por Infravermelho Próximo | 36 |
| 3.4.4 - Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases | 40 |
| 3.5 – MODELAGEM TERMODINÂMICA | 41 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |
| 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS | 43 |
| 4.2 - TREINAMENTO E REPRODUÇÃO DA METODOLOGIA DE GOTEJAMENTO | 46 |
| 4.3 - VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO | 48 |

| | |
|---|-----|
| 4.4 - SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO + ETANOL ANIDRO + N-HEXANO A 25 °C | 49 |
| 4.5 - SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO + ETANOL ANIDRO + N-HEXANO À 40 °C | 54 |
| 4.6 - SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL 5,074 % + ETANOL ANIDRO + N-HEXANO À 25 °C..... | 59 |
| 4.7 - SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL 7,98 % + ETANOL ANIDRO + N-HEXANO À 25 °C..... | 83 |
| 4.8 - SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL 10,65 % + ETANOL ANIDRO + N-HEXANO À 25 °C..... | 89 |
| 4.9 - SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL 15,09 % + ETANOL ANIDRO + N-HEXANO À 25 °C..... | 95 |
| 4.10 – RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA | 105 |
| 4.10.1 – SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO (1) + ETANOL ANIDRO (2) + N-HEXANO (3) A 25 °C..... | 107 |
| 4.10.2 – SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO (1) + ETANOL ANIDRO (2) + N-HEXANO (3) A 40 °C..... | 109 |
| 4.10.3 – SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO (1) + ETANOL ANIDRO (2) + N-HEXANO (3) + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL (5,076 % DE ÁCIDO EM ÓLEO) (4) A 25 °C..... | 111 |
| 4.10.4 – SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO (1) + ETANOL ANIDRO (2) + N-HEXANO (3) + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL (7,98 % DE ÁCIDO EM ÓLEO) (4) A 25 °C..... | 113 |
| 4.10.5 – SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO (1) + ETANOL ANIDRO (2) + N-HEXANO (3) + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL (10,65 % DE ÁCIDO EM ÓLEO) (4) A 25 °C..... | 115 |
| 4.10.6 – SISTEMA ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO (1) + ETANOL ANIDRO (2) + N-HEXANO (3) + ÁCIDO OLÉICO COMERCIAL (15,09 % DE ÁCIDO EM ÓLEO) (4) A 25 °C..... | 117 |
| 5 - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 121 |
| 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 125 |
| 7 - ANEXOS | 133 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz..... | 9 |
| Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz utilizado neste trabalho..... | 43 |
| Tabela 3. Composição em ácidos graxos do ácido oléico comercial..... | 44 |
| Tabela 4. Composição provável em triacilgliceróis do óleo de farelo de arroz refinado..... | 45 |
| Tabela 5. Peso molecular médio e Índice de Iodo para os óleos vegetais..... | 46 |
| Tabela 6. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C (±0,2) °C.. | 51 |
| Tabela 7. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C (±0,2) °C..... | 51 |
| Tabela 8. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C (±0,2) °C..... | 53 |
| Tabela 9. Desvios do balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C (±0,2) °C..... | 53 |
| Tabela 10. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C (±0,2) °C... | 56 |
| Tabela 11. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 (±0,2)..... | 56 |
| Tabela 12. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1)+ etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C (±0,2)..... | 58 |
| Tabela 13. Desvios do balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C (±0,2) °C..... | 58 |
| Tabela 14. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C (±0,2) °C..... | 61 |

| | |
|--|----|
| Tabela 15. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 62 |
| Tabela 16. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 64 |
| Tabela 17. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 64 |
| Tabela 18. Quantificação dos compostos através de metodologias convencionais e desvios relativos médios do balanço de massa global..... | 66 |
| Tabela 19. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 67 |
| Tabela 20. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C adotando a nova abordagem de calibração para a fase solvente..... | 68 |
| Tabela 21. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 72 |
| Tabela 22. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 72 |
| Tabela 23. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 ($\pm 0,2$) °C..... | 75 |
| Tabela 24. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C com a escolha dos padrões de calibração e validação a partir da curva binodal do sistema ternário..... | 75 |

| | |
|--|----|
| Tabela 25. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 80 |
| Tabela 26. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C($\pm 0,2$) °C..... | 80 |
| Tabela 27. Desvios global e por componente obtidos para as combinações dos modelos de predição para o ácido oléico comercial em ambas as fases solvente e oleosa..... | 82 |
| Tabela 28. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 85 |
| Tabela 29. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 86 |
| Tabela 30. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 88 |
| Tabela 31. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 89 |
| Tabela 32. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 90 |
| Tabela 33. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 91 |
| Tabela 34. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 35. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 93 |
| Tabela 36. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 96 |
| Tabela 37. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 97 |
| Tabela 38. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 99 |
| Tabela 39. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 99 |
| Tabela 40. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração e por componente a 25 °C para os sistemas obtidos por Lanza et al. (2008) e Rodrigues (2004)..... | 101 |
| Tabela 41. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 25 °C..... | 105 |
| Tabela 42. Parâmetros NRTL ajustados para o sistema ternário óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C..... | 105 |
| Tabela 43. Desvios médios nas composições das fases para os sistemas estudados a 25 °C e 40 °C..... | 106 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Componentes do grão de arroz..... | 8 |
| Figura 2. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido..... | 21 |
| Figura 3. Curva de solubilidade para o sistema óleo de soja refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C realizada por titulações sucessivas..... | 32 |
| Figura 4. Curva de solubilidade para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C ($\pm 0,2$) °C realizada por titulações individuais..... | 34 |
| Figura 5. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio..... | 35 |
| Figura 6. Curva de solubilidade em coordenadas retangulares para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C ($\pm 0,2$) °C realizada por titulações individuais..... | 47 |
| Figura 7. Curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 49 |
| Figura 8. Escolha dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 50 |
| Figura 9. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 52 |
| Figura 10. Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C preditos com os modelos de calibração obtidos a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 55 |
| Figura 11. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 57 |
| Figura 12. Diagrama comparativo entre as temperaturas de 25 e 40 °C do sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3)..... | 59 |
| Figura 13. Curva de solubilidade do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 60 |
| Figura 14. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Figura 15. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 63 |
| Figura 16. Diagrama tridimensional do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 69 |
| Figura 17. Diagrama tridimensional do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 70 |
| Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido em função dos componentes: ácido oléico comercial + n-hexano a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 71 |
| Figura 19. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 76 |
| Figura 20. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 77 |
| Figura 21. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 78 |
| Figura 22. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (4) (5,076 % de ácido em óleo) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 79 |
| Figura 23. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 86 |
| Figura 24. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 87 |
| Figura 25. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 26. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C(±0,2) °C..... | 92 |
| Figura 27. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C (±0,2) °C..... | 97 |
| Figura 28. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C (±0,2) °C..... | 98 |
| Figura 29. Diagrama comparativo tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076; 7,98; 10,65 e 15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C (±0,2) °C..... | 100 |
| Figura 30. Diagrama comparativo bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076; 7,98; 10,65 e 15,09 % de ácido em óleo) (2) a 25 °C (±0,2) °C..... | 101 |
| Figura 31. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C (± 0,2) °C..... | 107 |
| Figura 32. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C (± 0,2) °C..... | 108 |
| Figura 33. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C (± 0,2) °C..... | 109 |
| Figura 34. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C (± 0,2) °C..... | 110 |
| Figura 35. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C (± 0,2) °C..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| Figura 36. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 112 |
| Figura 37. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 113 |
| Figura 38. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 114 |
| Figura 39. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 115 |
| Figura 40. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 116 |
| Figura 41. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 117 |
| Figura 42. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C..... | 118 |

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AUTOR: Wagner Luiz Priamo¹

TÍTULO: *“Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas óleo de farelo de arroz / ácido graxo / etanol / hexano”*

ORIENTADOR: Eduardo Augusto Caldas Batista²

CO-ORIENTADOR: Antonio José de Almeida Meirelles²

¹. Mestrando do Programa de Pós-graduação do DEA / FEA / UNICAMP

². Prof. Dr. do DEA / FEA / UNICAMP

RESUMO

A extração de óleos vegetais com solvente possui a vantagem de operar a temperaturas menores em relação às usadas na extração mecânica, permitindo também a extração de outros compostos desejáveis da semente oleaginosa. Hexana é, geralmente, utilizada para extrair óleo por lixiviação, porém é inflamável e suspeita de causar danos à saúde humana. Alguns estudos surgiram com o intuito de investigar a mudança deste solvente. O processo de refino dos óleos vegetais brutos envolve a dessolventização, degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. Óleos vegetais podem ser desacidificados por processos convencionais, como o refino químico e físico. O refino químico é aplicado para todos os óleos brutos, entretanto, proporciona grandes perdas de óleo neutro. Para óleo de alta acidez, o refino físico é também uma possibilidade, mas pode causar alterações indesejáveis na cor e na estabilidade oxidativa. Uma alternativa é a desacidificação por extração líquido-líquido, o qual é um processo mais brando, ocorrendo à temperatura ambiente e pressão atmosférica, causando menores perdas de óleo neutro. Ainda, destaca-se a produção de biodiesel a partir de matrizes vegetais, onde este pode ser produzido pela transesterificação de triacilgliceróis com metanol ou etanol gerando metil ou etil ésteres. A baixa solubilidade dos triacilgliceróis em álcoois aponta para a necessidade do uso de

outros solventes que proporcionem um sistema monofásico e melhorar a difusão dos reagentes. O conhecimento do comportamento de fases destes sistemas compostos por óleo vegetal bruto/solventes à diferentes temperaturas, configura o principal tópico em operações de transferência de massa e catálise. Levando isto em consideração, este trabalho teve por objetivo determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários compostos por óleo de farelo de arroz refinado/etanol anidro/n-hexano e quaternários compostos por óleo de farelo de arroz refinado/ácido oléico comercial/etanol anidro/n-hexano, usando a técnica de espectroscopia por infravermelho próximo para a quantificação dos componentes das fases em equilíbrio. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a solubilidade dos sistemas é afetada pelo teor de ácido graxo livre presente no óleo de farelo de arroz, onde com o aumento deste acarreta numa diminuição da região heterogênea. O mesmo fato ocorreu no estudo realizado para os sistemas ternários, onde o aumento da temperatura promoveu um aumento da solubilidade, devido ao fato de a solubilidade mútua entre o óleo de farelo de arroz e etanol aumentar com o aumento desta variável. Em todos os sistemas, verificaram-se maiores desvios no balanço de massa para o componente ácido oléico comercial e n-hexano, enquanto que para os demais componentes, óleo de farelo de arroz e etanol anidro, seus desvios foram baixos. Através dos dados obtidos nesse trabalho verificou-se que o método proposto pode ser utilizado na quantificação dos componentes nas fases em equilíbrio para sistemas ternários e quaternários apresentando algumas vantagens em relação a outras técnicas, como por exemplo, a cromatografia. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram usados para ajustar os parâmetros do modelo de NRTL, com desvio médio relativo de 1,06 % para os sistemas a 25 °C e de 0,26 % para o sistema ternário a 40 °C.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-líquido, óleo de farelo de arroz, espectroscopia por infravermelho próximo, refino de óleos vegetais, NRTL.

AUTHOR: Wagner Luiz Priamo

TITLE: *“Liquid-liquid equilibrium for the system of rice brain oil + commercial oleic acid + anhydrous ethanol + hexane”*

MAJOR SUPERVISOR: Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista and Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (DEA / FEA / UNICAMP)

ABSTRACT

Solvent extraction has the advantage of operating at lower temperatures and also can extract other desirable components from oilseeds when compared to mechanical extraction. Commercial hexane is the usual solvent to extract oil by leaching, but it is highly flammable and it can cause hazard to human health. Some studies have begun to investigate the change of this solvent. The refining processes of crude vegetable oils involve solvent stripping, degumming, bleaching, deacidification and deodorization. Vegetable oils can be deacidified by conventional processes, such as chemical and physical refining. Chemical refining is applicable for all raw materials; however, it can result in large losses of neutral oil. For high acidity oils, physical refining is also a possibility, but can cause undesirable alterations in color and stability to oxidation. An alternative is the deacidification by liquid-liquid extraction, process carried out at room temperature and atmospheric pressure and that causes lower loss of neutral oil. Biodiesel is a renewable energetic source and it is gaining acceptance and market. The most common way to produce biodiesel is by transesterification of triacylglycerols with methanol or ethanol, generating methyl or ethyl esters. The low solubility of triacylglycerols in alcohols presents the necessity of using some another solvent to create a system of one phase and to improve the diffusion of the reagents. The knowledge of the behavior of all these systems of crude vegetable oil / solvents at different temperatures configures the principal topic in mass transfer operations and catalysis. Taking, these points into account, this work aims to determine

experimental data for liquid-liquid equilibrium of ternary systems containing refined rice brain oil / anhydrous ethanol / n-hexane and quaternary systems containing refined rice brain oil / commercial oleic acid / anhydrous ethanol / n-hexane, using Near Infrared Spectroscopy (NIR) for quantification of the components in each phase in equilibrium. For the quaternary systems, the increasing in the oleic acid composition in rice brain oil increases the solubility of the systems and decreases the biphasic region. For the ternary systems, the results showed that the increase in the temperature promotes a reduction of the two phase region, given by the increase of the mutual solubility of refined rice brain oil and anhydrous ethanol. In all systems higher deviations of mass balance for the commercial oleic acid and hexane were found, while for the other components, refined rice brain oil and anhydrous ethanol, the deviations were lower. According to the results obtained, we concluded that the Near Infrared Spectroscopy is highly accurate, with some advantage in relation to other analytical methods. The experimental data were correlated using the NRTL model, and for the systems at 298.3 K, the global deviation was 1.06 %; for the ternary system at 313.3 K, the global deviation was 0.26 %.

Keywords: liquid-liquid equilibrium, rice brain oil, near infrared spectroscopy, oil refining, NRTL.

1 - INTRODUÇÃO

A importância do Brasil como país produtor e exportador de oleaginosas é evidenciada pelos números do mercado internacional. Atualmente, ocupa a segunda posição no *ranking* dos países produtores e exportadores de soja (aproximadamente 50 milhões de toneladas), o que contribui positivamente com US\$ 11 bilhões na Balança Comercial Brasileira e também como o segundo maior exportador de óleo de algodão (ABIOVE, 2006).

Os óleos vegetais são predominantemente formados por triésteres de ácidos graxos (AG) e glicerol, conhecidos como triacilgliceróis (TAG). As diferentes possibilidades de combinações de ácidos graxos ligados ao glicerol dão ao óleo características diferenciadas, tanto nutricionais quanto em relação às suas propriedades físicas (Swern, 1964).

Quase a totalidade dos óleos vegetais brutos passam por algum tipo de processamento antes de serem destinados ao consumo humano para remoção de odor e acidez, e podem sofrer alterações no sabor e na cor do óleo, bem como modificações em sua estrutura molecular ou de suas propriedades termodinâmicas (O'Brien, 2004). Resumidamente, as etapas básicas que compõem o processamento de óleos vegetais são: preparação, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação por via física ou por adição de soda cáustica e desodorização.

O processo de extração do óleo de sementes oleaginosas ou polpas de frutas pode ser feito de três maneiras distintas: extração mecânica, extração com solvente ou uma combinação das duas. A extração com solvente apresenta algumas vantagens frente à extração mecânica, como o emprego de temperaturas mais amenas. Além disso, o solvente consegue extrair mais componentes não glicerídicos, os quais não são retirados pela ação mecânica

(Willians e Hron, 1996). O solvente normalmente empregado neste processo é o hexano, uma mistura de hidrocarbonetos de petróleo (principalmente C_6H_{14}) de pontos de ebulição próximos a 65 °C (Fornari *et al.*, 1994). Alguns estudos de extração sólido-líquido têm sido realizados na investigação da substituição da hexana por outros solventes, principalmente álcoois de cadeia curta ou ainda uma combinação entre solventes, analisando-se sua eficiência em extrair triacilgliceróis e demais componentes desejáveis.

Outra etapa importante no processamento de óleos vegetais é a desacidificação, onde os ácidos graxos livres devem ser eliminados para garantir um odor e sabor agradável aos óleos vegetais comestíveis. O refino químico, onde a neutralização dos ácidos graxos se dá através de álcalis, é um processo versátil pois é aplicado a qualquer óleo vegetal. Tem como desvantagem a formação de sabões que são altamente poluentes e a grande quantidade de água de lavagem necessária para sua retirada, grande perda de óleo neutro e elevado consumo de energia para separação da água e sabão do óleo, por centrifugação. Outro processo de desacidificação, usual para óleos de alta acidez, é o refino físico, o qual emprega altas temperaturas e diminui a estabilidade oxidativa e altera a cor do óleo. Uma alternativa viável é a extração líquido-líquido, um processo mais brando, já que se dá à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Baseia-se na diferença de distribuição dos ácidos graxos entre as fases rica em óleo vegetal e rica em solvente. Em alguns estudos foi investigado o uso de álcoois de cadeia curta e concluíram que o etanol hidratado é o solvente mais adequado para ser aplicado no processo de desacidificação de óleos vegetais (Monnerat, 1994; Antoniassi *et al.*, 1998).

Ainda na área de oleoquímica, grande atenção tem sido voltada para os sistemas reacionais para formação de ésteres metílicos e etílicos, produto conhecido como biodiesel, que tem poder carburante muito próximo ao do diesel proveniente do petróleo. As reações são de esterificação de ácidos graxos e

transesterificação de triacilgliceróis com metanol ou etanol. Os triacilgliceróis são praticamente insolúveis em álcoois de cadeia curta até temperaturas próximas a da temperatura normal de ebulição destes álcoois. Para a completa solubilização deste sistema seria necessário trabalhar a pressões acima da atmosférica e uma outra alternativa é a utilização de solventes que favoreçam a completa solubilização do sistema e propicie a reação entre o etanol ou metanol e os triacilgliceróis do óleo vegetal a baixas temperaturas.

A utilização de uma combinação adequada de etanol/hexano favorece os processos de obtenção do óleo por extração sólido-líquido combinado ao destino desejado a este óleo, quer seja, a sua desacidificação por equilíbrio líquido-líquido para produção de óleo comestível ou ainda a formação de um sistema monofásico para produção de biodiesel. Ainda, para todos os casos explanados, o conhecimento de equilíbrio de fases se torna imprescindível.

Portanto, este trabalho teve como objetivo geral o estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas graxos compostos por óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro + n-hexano envolvidos no processo de obtenção e desacidificação de óleos vegetais, bem como na produção de biodiesel. Ainda, dentre os objetivos específicos, destacam-se os seguintes:

- Obtenção de curvas de solubilidade através da metodologia de gotejamento de solvente, realizada como guia na escolha dos padrões de calibração e validação utilizados pelo método de espectroscopia por infravermelho próximo (NIR) para a quantificação dos compostos nas fases em equilíbrio;
- Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários envolvendo óleo de farelo de arroz refinado +

etanol anidro + n-hexano em diferentes condições de temperatura, e quaternários envolvendo óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro + n-hexano, variando-se as porcentagens de ácidos graxos livres no óleo (óleo vegetal / ácido graxo);

- Modelagem termodinâmica dos dados experimentais usando o modelo NRTL.

Este trabalho está estruturado em capítulos da seguinte forma:

- No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica geral sobre o cenário mundial e nacional da utilização do óleo de farelo de arroz, abordando suas características, particularidades e todas as etapas de sua produção (extração sólido-líquido e tipos de refinis). Ainda, destaca-se a utilização dos óleos vegetais para a formação de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) na área oleoquímica. Na sequência, informações a respeito do equilíbrio de fases líquido-líquido são relatadas, bem com a modelagem termodinâmica utilizada para a correlação dos dados experimentais que foram obtidos;
- No Capítulo 3 é apresentado o desenvolvimento experimental, incluindo a utilização dos materiais, equipamentos e os procedimentos adotados em todas as etapas de estudo para a obtenção dos resultados desta dissertação;
- No Capítulo 4 são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + n-hexano nas temperaturas de 25 e 40 °C. Para o sistema quaternário envolvendo óleo de farelo de arroz + etanol anidro

+ n-hexano + ácido oléico comercial (em composições de 5,076; 7,98; 10,65 e 15,09 % de ácido em óleo) a 25 °C, o mesmo tratamento discursivo foi dado, relatando as diferenças entre seus comportamentos, bem como as dificuldades encontradas para a calibração do espectrômetro de infravermelho próximo, utilizado na quantificação das amostras das fases em equilíbrio; Ainda, na seqüência, é apresentada a etapa de modelagem termodinâmica dos dados experimentais, na qual se utilizou o modelo NRTL para a obtenção dos parâmetros de interação dos sistema envolvidos;

- Por fim no, Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e considerações finais sobre os sistemas estudados e a metodologia aplicada.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil ocupa uma posição de destaque no cenário mundial devido aos números significativos da produção e exportação de oleaginosas. A cada ano recordes são alcançados gerando uma grande oferta de produtos no mercado interno e externo. Algumas destas espécies são de ocorrência nativa, outras são de cultivo de ciclo curto, ou ainda, de ciclo longo ou perenes e delas podem-se extrair óleos para diversos fins (O'Brien, 2004). Internamente, além de soja, milho, algodão, dendê e mamona, a produção de arroz vem atingindo números satisfatórios, mostrando um aumento significativo da área orizícola plantada. De acordo com a EMBRAPA (2007), a previsão é de que nos próximos 50 anos a população irá ultrapassar 10 bilhões de pessoas, aumentando a expectativa de vida. Se mantido o acréscimo da produção acompanhando o aumento populacional, pode-se projetar uma demanda para este período de 800 milhões de toneladas de arroz por ano. Em se tratando de óleos vegetais comestíveis, pode-se dizer que estes são de suma importância e fazem parte da alimentação humana, pois além de serem provedores de energia e fonte de ácidos graxos essenciais, conferem características sensoriais apreciáveis aos alimentos.

2.1 – Óleo de Farelo de Arroz

O arroz é um cereal cultivado a mais de 5 mil anos e alimenta 2/3 da população mundial. No período entre 1997 e 2006, a área plantada com este cereal manteve-se nas mesmas proporções, entretanto a produtividade das lavouras aumentou cerca de 2 milhões de toneladas. Com relação ao mercado mundial, essa cultura passou de 24,7 milhões de toneladas colhidas em 1998/1999 para 26,8 milhões de toneladas em 2002/2003 (JOSAPAR, 2006). Ainda neste cenário, o Brasil é o nono produtor mundial de arroz, ocupando o segundo e terceiro lugar em produção e consumo do cereal na América Latina, respectivamente (EMBRAPA, 2007). Internamente, o arroz é produzido e

consumido em todos os Estados, onde destacam-se o Rio Grande do Sul como responsável por 50 % do arroz produzido no país e por 73,8 % do arroz irrigado; também em Santa Catarina, Mato Grosso, Maranhão, Tocantins e Goiás esse cereal é cultivado (Rodrigues, 2004). Nos últimos três anos, o Brasil tem produzido cerca de 87,5 % da demanda interna, que, se somada à oferta do Mercado Comum do Sul (Mercosul), especialmente Argentina e Uruguai, poderá, a médio prazo, voltar-se para outros mercados mundiais.

Em síntese, o grão de arroz é constituído genericamente por cerca de 20 % de casca, 70 % de endosperma e 10 % pelas camadas de farelo e gérmen, onde está concentrada a maior fração dos lipídios dos grãos (15 a 20 %) (Orthoefer, 1996; McCaskill e Zhang, 1999). Etapas como a secagem do grão, descascamento, moagem e polimento, estão envolvidas no processo de beneficiamento do grão de arroz, onde são separadas diversas partes do grão, dentre elas o farelo (Wang e Luh, 1991). A Figura 1 apresenta os componentes que constituem o grão de arroz.

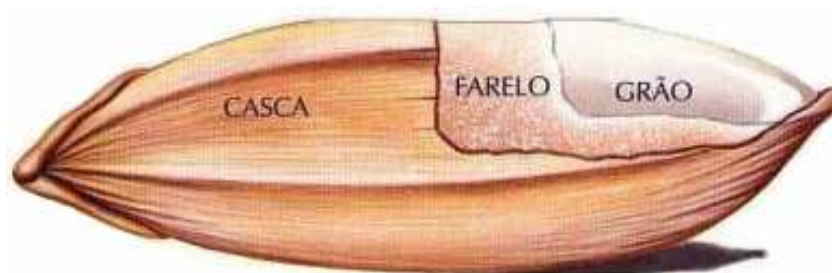


Figura 1. Componentes do grão de arroz (Fonte da imagem: Josapar, 2006).

O farelo de arroz pode ser considerado um subproduto da indústria arrozeira derivado do polimento do arroz branco. Dependendo de suas condições de armazenamento (temperatura e umidade), a produção de ácidos graxos livres (AGL) é alta e pode atingir níveis acima de 70 % em um mês de estocagem do

produto (Norris e Stirton, 1964). Dessa forma, a utilização do óleo de farelo de arroz torna-se difícil em função de sua rápida deterioração e desenvolvimento de sabor ácido e desagradável, devido à produção de AGL. No Brasil, a produção é inferior a seu potencial, pois a alta acidez no óleo bruto dificulta o refino por meio dos métodos usuais, refino químico e físico, ocasionando grande perda de óleo neutro e perdas das características nutracêuticas (γ -orizanol, tocoferóis, tocotrienóis). Em relação à composição de ácidos graxos presentes no óleo do farelo de arroz, verifica-se que os ácidos, oléico e linoléico, constituem cerca de 75 % dos ácidos graxos dos acilgliceróis conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz. (Rodrigues, 2004).

| Símbolo | Ácido graxo | | Massa molecular (g.mol ⁻¹) | % mássica | % molar |
|---------|-------------|-------|---|-----------|---------|
| M | Mirístico | C14:0 | 228,38 | 0,17 | 0,21 |
| P | Palmítico | C16:0 | 256,43 | 18,06 | 19,51 |
| S | Esteárico | C18:0 | 284,48 | 1,91 | 1,86 |
| O | Oléico | C18:1 | 282,47 | 41,51 | 40,71 |
| Li | Linoléico | C18:2 | 280,45 | 35,08 | 34,66 |
| Le | Linolênico | C18:3 | 278,44 | 1,71 | 1,70 |
| A | Araquídico | C20:0 | 312,54 | 0,79 | 0,70 |
| Ga | Gadoléico | C20:1 | 310,53 | 0,49 | 0,44 |
| Lg | Lignocérico | C24:0 | 368,64 | 0,28 | 0,21 |

(a) onde: Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

É importante ressaltar que o óleo de farelo de arroz apresenta ácido fítico e fitatos (com ação antioxidante, prevenção de cálculos renais e na bexiga), fitosterol (auxilia na diminuição do colesterol, auxiliando nos tratamento de arteriosclerose e hiperemia), inositol (prevenção de arteriosclerose e aceleração na absorção de cálcio), γ -orizanol (redução dos níveis de colesterol no plasma sanguíneo, redução da absorção de colesterol pelo organismo decrescendo a

arteriosclerose precoce pela inibição da agregação de placas de gordura e aumento da excreção fecal de ácidos biliares, combate a doenças cefálicas, cervicais e anemia, minimização dos sintomas da menopausa e coadjuvantes no tratamento de doenças circulatórias) e os tocotrienóis (que aparecem nas quatro formas conhecidas α , β , γ , δ e são similares aos tocoferóis em estrutura química, exercem 45% da atividade da vitamina E e apresentam-se como ativas no efeito de redução do nível de colesterol no plasma sanguíneo) (Rodrigues, 2004). Também relata-se o ácido ferúlico (fornecedor de hidrogênio para a neutralização dos radicais livres, os quais estão relacionados ao envelhecimento das células) como compostos importantes e benéficos para a saúde humana. Ainda, o óleo de farelo de arroz é considerado um produto *Premium*, disputando mercado com os óleos de gergelim e oliva.

A maioria dos óleos vegetais brutos necessita de algum tipo de processamento para que se obtenham teores e características aceitáveis pela legislação e pelo consumidor.

Quimicamente, óleos e gorduras são principalmente uma combinação de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, possuindo mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas (Lawson, 1985). Porém, existem componentes minoritários insaponificáveis com importantes características antioxidantes e vitamínicas. De forma sucinta, as etapas básicas que compõem o processamento de óleos vegetais são: preparação, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação por via física (refino físico) ou por adição de soda cáustica (refino químico) e desodorização.

2.2 – Extração Sólido-Líquido

Segundo Rodrigues (2004), as seguintes etapas estão envolvidas no processo geral de extração do óleo a partir do farelo de arroz: limpeza, na qual

são removidos materiais estranhos como casca e arroz quebrado, por meio de peneiras e aspiração; etapa de tratamento térmico, com o objetivo de estabilizar o farelo por inativação térmica das lipases e a etapa de extração do óleo do farelo por solvente.

Atualmente, maior atenção está sendo voltada para a extração de óleos vegetais, pois alguns solventes utilizados nesta etapa são suspeitos de deixarem resíduos e tornarem o produto prejudicial à saúde. De fato, um dos solventes utilizados, a hexana, é uma mistura de hidrocarbonetos de petróleo (principalmente C_6H_{14}). Dessa forma, pesquisas acadêmicas têm surgido com o intuito de substituir esse solvente por álcoois de cadeia curta ou até mesmo utilizar uma combinação entre solventes, analisando sua eficiência em extrair triacilgliceróis e outros componentes desejáveis.

Proctor e Bowen (1996) constataram que o óleo extraído com isopropanol apresenta maior estabilidade frente à oxidação, devido à maior extração dos antioxidantes quando comparados à extração com hexano. Hu et al. (1996) verificaram que o isopropanol possui menor eficiência de extração do óleo bruto de farelo de arroz, no entanto maiores quantidades de vitamina E e γ -orizanol foram constatadas no óleo extraído. Em 2000, Xu e Godber estudaram a utilização de fluidos supercríticos e a aplicação de solventes mistos (hexano/isopropanol) na eficiência de extração do óleo e teor de γ -orizanol no óleo bruto, constatando que o primeiro solvente citado apresentou alta produtividade de óleo e altos teores do referido composto.

Liu e Mamidipally (2005) compararam a utilização de d-limoneno em relação ao hexano na extração do óleo do farelo de arroz e constataram que os rendimentos e a qualidade do óleo cru foram equivalentes.

Algumas pesquisas têm referenciado a aplicação de etanol como solvente no processo de extração de óleos vegetais. D'Arce (1985) determinou a temperatura crítica de dissolução para diferentes óleos em relação à concentração de etanol, acima da qual óleo e álcool são miscíveis em todas as proporções. Os resultados mostraram que, para diversos óleos vegetais, a solubilidade aumenta significativamente com o aumento da temperatura, atingindo valores de até 99 %. É citado ainda que, a partir de isothermas ternárias do sistema envolvendo óleo de algodão + etanol + água a 30 °C, a eficiência de separação óleo / solvente nessa temperatura aumenta com a proporção de água no solvente, sendo que do ponto de vista de um processo completo, a melhor composição etanólica a ser empregada seria a de 98,4 % de etanol. Analisando um ensaio de extração de óleo de girassol usando etanol, D'Arce (1985) concluiu que este solvente a 99 °GL apresenta capacidade de extração semelhante à do n-hexano trabalhando-se à pressão atmosférica. Tal autor ressalta ainda, que a melhor temperatura na extração de óleo de girassol com etanol situou-se à valores próximos do ponto de ebulição do etanol e, do ponto de vista técnico, este solvente pode ser usado como substituto do n-hexano para a operação de extração do óleo de sementes oleaginosas.

Dessa forma, para o Brasil como maior produtor mundial de etanol, a possibilidade da utilização deste solvente torna-se de fundamental importância, já que este produto sofre aperfeiçoamento constante na adaptação da sua tecnologia e é obtido em destilarias nacionais a um preço bastante reduzido devido ao seu baixo frete. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2007), a plantação de cana-de-açúcar para a produção de etanol no Brasil ocupa uma área de 7,4 %, e na comparação entre 2005 e 2006 observou-se um aumento de 1,42 % na área plantada. O estado de São Paulo destaca-se na produção de cana-de-açúcar com cerca de 59 % da produção do país e para a safra 2006/2007 estimou-se um total de 470 milhões de toneladas. Dentre as características deste produto, pode citá-lo como um produto inflamável, atóxico e não-corrosivo

podendo ser armazenado em diversos locais, como tanques de ferro, alumínio e aço.

2.3 – Refino de Óleos Vegetais

O processo de refino de óleos vegetais é realizado com o objetivo de purificar os mesmos removendo substâncias indesejáveis como: ácidos graxos livres (AGL), mono e diacilgliceróis, fosfolipídios, pigmentos, ceras e traços de metais. Como citado anteriormente, a permanência de esteróis, tocoferóis e tocotrienóis é altamente desejada devido a suas características antioxidantes e vitamínicas. A desacidificação, ou seja, a remoção dos ácidos graxos livres é considerada uma das etapas mais importantes do refino de óleos, e geralmente é realizada através de duas formas: refino químico ou físico.

O primeiro é baseado em uma reação de saponificação dos ácidos graxos livres com soda cáustica, ocasionando a formação de sabões que são insolúveis no óleo na temperatura de operação (50 a 90 °C, dependendo da composição do óleo e do álcali utilizado). Ainda, quanto maior a quantidade de ácidos graxos livres no óleo bruto, maior é a perda de óleo neutro (Antoniassi et al. 1998). Exemplos disso, podem ser evidenciados através dos trabalhos de Leibovitz e Ruckenstein (1983) que verificaram perdas de 15 a 25 % de óleo neutro para o óleo de milho bruto com conteúdo de AGL entre 8 e 14 %. Orthoefer (1996), em referência ao óleo de farelo de arroz, concluiu que, no refino químico, as perdas de óleo neutro são relativamente altas em comparação a outros óleos vegetais, atingindo 18 a 22 %, devido ao arraste e encapsulamento do óleo pelos sabões formados na neutralização dos ácidos graxos livres. Em 1993, Krishna sugeriu a eliminação dos monoacilgliceróis e γ -orizanol antes da etapa de deceragem, minimizando assim a perda de óleo neutro na etapa de desacidificação, pois segundo o autor, o efeito sinérgico entre o γ -orizanol, monoacilgliceróis e ceras incrementam a viscosidade do óleo de farelo de arroz bruto e como consequência

aumentam as perdas de óleo neutro no refino alcalino. Ainda, os monoacilgliceróis e o γ -orizanol dificultam a sedimentação das ceras na etapa de deceragem e as ceras, por sua vez, ocluem o óleo.

O refino físico pode ser visto como uma operação de esgotamento (ou *stripping*), na qual a purificação da fase líquida graxa ocorre pela mistura com um gás de arraste (vapor ou nitrogênio), que facilita a transferência de massa das impurezas voláteis para a fase gasosa. Esta fase é continuamente removida do equipamento, evitando que parte dos voláteis retorne ao líquido. Este processo caracteriza-se pela diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis nas condições de operação, realizado em temperaturas altas (200 - 275 °C) e baixas pressões (abaixo de 1 KPa) (Hui, 1996). Pode ser economicamente vantajoso para óleos com altos teores de ácidos graxos livres; entretanto, este tipo de processo só é aplicado para óleos com baixo teor de fosfolipídios e para óleos onde as condições extremas de operação, baixas pressões e altas temperaturas, não tenham impacto negativo na qualidade do produto final (Antoniassi et al., 1998), pois tais características de processo causam alterações na cor, redução da estabilidade oxidativa e elevado consumo de energia (De e Bhattacharyya, 1999; Kale et al., 1999). Segundo Prabhakar (1988), o rendimento do refino físico depende da qualidade do óleo bruto. Quanto mais ácido e maior quantidade de ceras, γ -orizanol e fosfolipídios o óleo bruto contiver, maior a perda de óleo neutro na destilação e pior a qualidade do produto final em termos de cor.

Como citado anteriormente, além da larga produção de sabões, poluição ambiental, as alterações de cor e estabilidade oxidativa, o conteúdo de antioxidantes naturais de óleo de farelo de arroz, tocotrienóis, tocoferóis e γ -orizanol também são afetados pelos dois tipos de processos comumente empregados no refino de óleos vegetais brutos (Rodrigues, 2004). Dessa forma, pesquisas têm mostrado a possibilidade da utilização de um processo alternativo

de desacidificação de óleos vegetais que se dá através da extração líquido-líquido, proporcionando teores aceitáveis de ácidos graxos livres. Este processo consiste na separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato direto com outro líquido imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Originam-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente e o extrato, rico em solvente e contendo o soluto extraído. Nesta operação de transferência de massa, as duas fases, a alimentação e o solvente, são quimicamente diferentes, o que leva a uma separação dos componentes de acordo com suas propriedades físico-químicas (Treybal, 1980).

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis. Este último aspecto facilita a recuperação posterior do solvente para sua reutilização (Thomopoulos, 1971). Tal método consiste na extração dos ácidos graxos com álcoois de cadeia curta ou outros solventes que tenham uma maior afinidade com os ácidos graxos do que com os triacilgliceróis. Dentre as vantagens do seu uso está o menor consumo de energia comparado ao refino físico tradicional, pois opera a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Ainda, é favorável para óleos que não toleram temperaturas altas de operação, como no refino físico, além de não gerar sabões e minimizar a perda de óleo neutro, quando comparado ao refino químico (Rodrigues, 2004). Um ponto principal que deve ser destacado, é que o óleo refinado por extração líquido-líquido possui sabor e odor brandos, característicos do óleo desodorizado, podendo assim dispensar a desodorização convencional na qual o óleo é submetido a um severo tratamento térmico (Trujillo-Quijano, 1994).

Ainda nessa etapa, diversos solventes podem ser utilizados; porém, sua escolha para a extração de ácidos graxos livres pode ser feita pela diferença de polaridade entre os ácidos graxos (contendo uma extremidade polar) e os triacilgliceróis. Segundo Rodrigues (2004), os trabalhos existentes na literatura sobre a desacidificação de óleos vegetais por solventes são limitados, porém desde 1925 vem sendo estudada. Fachini e Samazzi (1925) estudaram a desacidificação de azeite de oliva de alta acidez com etanol. Posteriormente, Kim et al. (1985) estudaram o comportamento de metanol, etanol e isopropanol (94,7 %) na desacidificação do óleo de farelo de arroz com 25 % de acidez em funil de separação. Puderam verificar que a acidez decresceu para 4 % e as perdas de óleo neutro aumentaram com o aumento da razão solvente/óleo. Ainda, os três tipos de solventes apresentaram capacidade semelhante de desacidificação, sendo que o metanol destacou-se frente aos demais por apresentar menor solubilidade do óleo e conseqüentemente menor perda de óleo neutro.

Em 1987, Bhattacharyya e Bhattacharyya estudaram, para o mesmo óleo, a eficiência do isopropanol como solvente no processo de desacidificação em batelada, constatando que 56 % de AGL foram reduzidos para 7,2 % com três contatos de extração em funil de separação. Monnerat (1994) observou que o etanol hidratado é o solvente mais adequado para ser aplicado no processo de desacidificação de óleos vegetais ao determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas que envolviam óleo de canola + ácidos graxos + álcoois de cadeia curta (metanol, etanol e isopropanol, n-propanol).

Dessa forma, em ambas as etapas do processo, tanto na extração de sementes oleaginosas, quanto na sua purificação, dada através da remoção de AGL por extração líquido-líquido, o etanol torna-se um solvente em potencial para a obtenção do produto final com características adequadas e aceitáveis para o consumidor, proporcionada pela menor perda de óleo neutro, conservação de

componentes desejáveis com funções nutracêuticas e eliminação de outros indesejáveis que possam causar danos à saúde ou inviabilizem o processo.

2.4 – Utilização de Óleos Vegetais para a Produção de Biodiesel

Na área oleoquímica, grande atenção tem sido dada aos sistemas reacionais para a formação de ésteres metílicos e etílicos, mistura conhecida como biodiesel, a qual possui poder carburante muito próximo ao do diesel proveniente do petróleo. Isso se dá devido ao fato de a maior parte de toda a energia consumida no mundo ser proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural, sendo estas fontes limitadas e com esgotamento previsto para o futuro. Assim, frente às normas ambientais cada vez mais rígidas e ao surgimento de crises freqüentes no mercado internacional de petróleo, uma considerável concentração de esforços na busca e desenvolvimento de combustíveis alternativos economicamente viáveis e ambientalmente menos ofensivos vem despertando grande interesse acadêmico e científico. Ainda, a diminuição da dependência pelos derivados do petróleo, a criação de novas oportunidades para o agronegócio, a melhoria das reservas energéticas, a ajuda do governo na implantação de ações contra a desigualdade social, a abertura de postos de emprego e o desenvolvimento de diversas regiões do país despertam um grande interesse político e social.

Por uma definição geral, entende-se por biodiesel um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou a transesterificação. Pode ser produzido a partir de várias matrizes vegetais com diferentes índices de produtividade e utilizado como um combustível alternativo em relação aos derivados do petróleo por apresentar inúmeras vantagens como: ter menor emissão de gases poluentes; ser isento de enxofre; alto número de cetano; teor médio de oxigênio e possuir uma combustão mais limpa (Iso et al., 2001; Haas et al., 2001; Dabdoub, 2003; BIODIESEL, 2007).

Dentre as principais rotas de transformação de óleos e gorduras destacam-se: a hidrólise, a esterificação, a transesterificação, a interesterificação, a alcoólise, a glicerólise e a acidólise, resultando em produtos como ácidos graxos, mono e diacilglicerol, álcoois graxos, alcalonamidas, ésteres de sacarose, ésteres graxos e ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) (Gandhi, 1997).

As reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilgliceróis tornam-se uma alternativa promissora para o Brasil através do uso de etanol, devido à sua produção em diversas partes do país. Na literatura técnica podem ser encontrados estudos envolvendo aspectos econômicos e de aplicação da produção do biodiesel, tais como: Vicente et al., (2005); Canoira et al., (2005); Karmee e Chadha (2005); Lee et al., (2002); Barnwal e Sharma (2006); Gerpen (2005) e Haas et al., (2001).

Especificamente na reação de transesterificação ocorre a formação de glicerol como subproduto. As técnicas convencionais de transformação de óleos utilizam catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, ou básicos, como o hidróxido de sódio ou potássio, formando subprodutos indesejáveis no final da reação, como por exemplo, a formação de sabões (dada pela neutralização dos ácidos graxos livres) dificultando sua posterior separação e consequentemente ocorrendo perdas do catalisador por arraste e na qualidade do biodiesel produzido.

Nesse sentido, tais reações são altamente beneficiadas com a utilização de solventes orgânicos, já que estes aumentam a solubilidade dos óleos vegetais com etanol, e solventes como o hexano, n-propanol, álcool isoamílico, isopropanol, e alguns de cadeia mais longa, merecem destaque para utilização, por se tratarem de solventes que possuem polaridade intermediária e por serem versáteis em termos de uso e obtenção no mercado nacional. Porém, as grandes quantidades usadas de solvente e a geração elevada de resíduos podem tornar o processo economicamente inviável.

Soumanou e Bornscheuer (2003), ao estudarem a reação de transesterificação entre óleo de girassol + metanol para produzir metil-ésteres, catalisada por lipases comerciais imobilizadas e avaliando o efeito da reação com e sem a adição de solventes orgânicos (n-hexano, n-heptano, éter de petróleo), os diferentes tipos de enzima e o rendimento final da mesma, constataram que a taxa de conversão foi de 90 % utilizando solventes em comparação aos 80 % quando na ausência dos mesmos. Ressaltam ainda que as enzimas são auxiliadas pelo uso de solventes devido ao aumento da solubilidade do óleo em álcool.

Dessa forma, quer seja para o processo de extração sólido-líquido do óleo vegetal de sementes oleaginosas, de desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido ou de formação de um meio reacional monofásico triacilglicerol/etanol, o uso de solvente é de fundamental importância. Pode-se perceber nos trabalhos citados uma tendência quanto ao uso de etanol, o que no caso brasileiro é significativo, pois se torna uma alternativa viável.

2.5 - Equilíbrio Líquido-Líquido

O equilíbrio líquido-líquido de um sistema ocorre somente dentro de uma faixa de temperatura e para cada condição isotérmica existe uma faixa de composição onde a separação é possível.

Em um sistema composto por três componentes, o diagrama de equilíbrio de fases pode ser representado em coordenadas triangulares dado à temperatura constante, onde os vértices do triângulo representam os compostos puros e os catetos as misturas binárias. Em coordenadas retangulares, escalas desiguais podem ser usadas para expandir o diagrama da forma desejada, onde a abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias solvente/diluyente e soluto/diluyente, respectivamente (Treybal, 1980).

Em uma mistura ternária em que somente dois componentes são parcialmente miscíveis, o diagrama de fases assume a forma da Figura 2. Neste caso, o componente 2, soluto, se dissolve completamente em 1, diluente, e 3, solvente, mas os componentes 1 e 3 dissolvem-se de forma limitada e são representados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua. O ponto L representa a solubilidade do componente 3 em 1 e o ponto K a solubilidade do componente 1 em 3.

A curva LRPEK é a curva binodal e apresenta a mudança da solubilidade das fases I (curva LRP) e II (curva PEK) com a adição do soluto. Qualquer mistura fora desta curva será uma solução homogênea ou monofásica. Em contrapartida, qualquer mistura dentro da curva, como por exemplo a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis com as composições indicadas em R (rica no componente 1) e E (rica no componente 3). A linha RE é uma linha de amarração, ou “tie-line”, que deverá passar necessariamente pelo ponto M, que representa a mistura como um todo. O ponto P, conhecido como ponto crítico ou “plait point”, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases ricas no componente 1 e 3 se encontram.

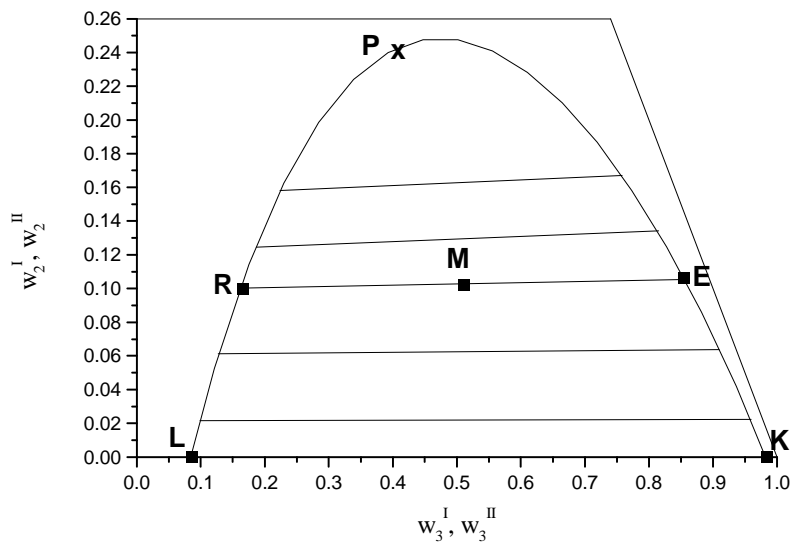


Figura 2. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido.

A razão entre as composições da fase rica no componente 3 pela da fase rica no componente 1, define o coeficiente de distribuição para o componente i :

$$k_i = \frac{w_i^{II}}{w_i^I} \quad (1)$$

onde os sobrescritos I corresponde a fase rica no componente 1 e II a fase rica no componente 3.

No exemplo apresentado na Figura 2, a composição do componente 2 na fase II é maior do que na fase I e, portanto, o coeficiente de distribuição será maior que 1.

2.6 - Modelagem Termodinâmica

Para o estudo de processos químicos, como a extração líquido-líquido, são requeridas estimativas de propriedades de mistura. Como não é possível obter todos os dados para a mistura particular nas condições de temperatura, de pressão e de composição correspondentes à do estudo, é necessário correlacionar os dados experimentais disponíveis de tal forma a obter a melhor interpolação e extrapolação. Um tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases é necessário para correlacionar e prever dados experimentais de misturas binárias, ternárias e multicomponentes, viabilizando assim, um projeto mais adequado e flexível de equipamentos empregados em processos e também na definição de variáveis operacionais destes.

Existem alguns critérios para a determinação do equilíbrio em sistemas fechados. Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, temos as expressões que denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (2)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (3)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (4)$$

onde i representa cada componente e os sobrescritos I, II, \dots, π representam as fases em equilíbrio.

A Equação (4) é geral para o equilíbrio de fases, mostrando que, numa mesma condição de pressão (P) e temperatura (T), o potencial químico (μ_i) de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases e pode ser substituído por:

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^\pi \quad (5)$$

onde f é a fugacidade.

Para um sistema contendo duas fases em equilíbrio:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (6)$$

as fugacidades podem ser expressas por:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} \quad (7)$$

ou

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (8)$$

onde x_i é a fração molar do componente i ; γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , encontrado a partir de expressões para a energia livre de Gibbs em excesso (G^E):

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (9)$$

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar a energia livre de Gibbs em excesso à composição da mistura e temperatura. Todas estas expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais e permitem o cálculo do coeficiente de atividade. Os principais modelos sugeridos para descrição do equilíbrio líquido-líquido são os modelos

NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), cuja grande vantagem é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes e mesma faixa de temperatura. Cabe ressaltar que estes modelos foram formulados em fração molar, mas em virtude da grande diferença das massas moleculares dos compostos envolvidos (como no caso de sistemas graxos/álcoois de cadeia curta) e a fim de permitir um ajuste mais preciso do modelo aos dados experimentais, é aconselhável empregar como unidade de composição a fração mássica. Neste caso a atividade é descrita por:

$$a_i = \gamma_i^x x_i = \gamma_i^w w_i \quad (10)$$

onde

$$\gamma_i^x = \gamma_i^w M_i \sum_j^n w_j / M_j \quad (11)$$

onde w é a fração mássica do componente i , M a massa molecular e os subscritos i e j representam os compostos presentes na mistura.

A equação NRTL (*non-random, two-liquid*), desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), é baseada no conceito de composição local, que estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição global, por causa das forças intermoleculares. Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, o modelo NRTL não oferece muita vantagem sobre outros modelos, como van Laar ou Margules - três sufixos, mas para sistemas fortemente não ideais esta equação pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os três parâmetros para cada sistema binário. O modelo NRTL também

pode ser facilmente estendido para misturas multicomponentes e dispõe de três parâmetros ajustáveis para cada par de componentes presentes no sistema, ao invés de dois parâmetros, como o modelo UNIQUAC (Aznar, 2001).

No modelo NRTL, o coeficiente de atividade, quando empregada a composição expressa em fração mássica, assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^x = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j G_{ij}}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (12)$$

onde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (13)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij}/T \quad (14)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (15)$$

γ_i^x é o coeficiente de atividade do composto i ; w_i é a fração mássica do componente i ; M_i é a massa molecular do componente i ; τ_{ij} é o parâmetro de interação entre os componentes i e j ; A_{ij} e A_{ji} são os parâmetros de interação energética ajustáveis aos dados experimentais via programa computacional; α_{ij} é o parâmetro de não-randomicidade e T é a temperatura absoluta.

O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-randomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura, quer dizer, que os componentes da mistura não se distribuem aleatoriamente (ou seja, uniformemente), mas que seguem um padrão

ditado pela composição local. Quando α_{ij} é zero, a mistura é completamente aleatória (Sandler, 1989).

Alguns autores já utilizaram os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG para descrever o equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e diferentes álcoois de cadeia curta, como metanol, etanol anidro e aquoso, isopropanol (Batista et al., 1999; Rodrigues et al., 2004 e 2003; Gonçalves e Meirelles, 2004; Gonçalves et al., 2002) e obtiveram resultados satisfatórios.

3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Reagentes

3.1.1 - Óleo Vegetal

Utilizou-se óleo de farelo de arroz refinado, da marca Carreteiro, fabricado pela empresa IRGOVEL S.A (Rio Grande do Sul). Ao adquirir o óleo vegetal (em embalagens comerciais de 900 mL), tomou-se a precaução quanto ao uso do mesmo lote, homogeneizando toda a quantidade de óleo em um único reservatório, o qual foi armazenado, posteriormente, em local com temperatura controlada.

3.1.2 - Solventes Orgânicos

Foram utilizados etanol anidro e n-hexano, ambos da Merck, com pureza de 99,9 e 99,0 %, respectivamente. Foi utilizado ainda ácido oléico comercial com pureza de 65 a 88 % (do mesmo fornecedor) por apresentar-se como o composto majoritário que compõe os triacilgliceróis que constituem óleo de farelo de arroz.

3.2 - Equipamentos

- Célula de equilíbrio líquido-líquido;
- Banho termostático digital (PolyScience, modelo 9510);
- Agitador magnético sem aquecimento (PEMEM, modelo AMA 18);
- Balança analítica eletrônica (Swissmade, Precisa XT 220A);
- Estufa a vácuo (EDG, modelo EIV-1);
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715);
- Termômetro padrão (Cole Parmer, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$);

- Espectrômetro de infravermelho (Thermo Nicolet - Modelo Nexus 670 FT-IR Esp, Madison, USA);
- Cromatógrafo gasoso (HP 5890 com detector FID);
- Estufa com circulação de ar (Marconi, MA – 035);
- Cubeta de quartzo (Helma, modelo 110-QX, Alemanha).

3.3 - Métodos Analíticos

3.3.1 - Caracterização do Óleo de Farelo de Arroz e Ácido Oléico Comercial

Foi realizada uma análise por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos para cada um destes materiais. Adotado o método oficial Ce 1-62 (composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa) da A.O.C.S. (1998), as amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia oficial 2-66 da A.O.C.S. (1998), e analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução (Cromatógrafo HP 5890 com detector FID), em coluna de sílica fundida de ciano propil siloxano (60mx0,25mmx0,32mm); temperatura de coluna de 150-200 °C / programação de 1,3 °C / minuto; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 280 °C; fluxo de hidrogênio de 2,5 ml/min. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões Nu Check Inc, (Elysian, IL) e a quantificação foi realizada por normalização interna. A partir da composição em ácidos graxos, determinou-se a massa molecular média do ácido graxo comercial e óleo em estudo.

Tais análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP e apresentam-se na seção “Resultados e Discussões”.

3.3.2 – Metodologia Convencional para Quantificação das Massas das Fases

3.3.2.1 - Solvente

A técnica da evaporação de solvente foi utilizada para quantificar o etanol anidro e o n-hexano presentes no sistema quaternário óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol anidro + n-hexano. Foram utilizadas placas de petri com aproximadamente 1 g de amostra das fases solvente e oleosa em equilíbrio, tomando cuidado com a manipulação da vidraria para evitar alterações na massa final. Após serem pesadas, as amostras foram acondicionadas em estufa com circulação de ar (Marconi, MA – 035) a 60 °C durante 24 horas. Ao serem retiradas da estufa, as placas foram alocadas em um dessecador por aproximadamente 30 minutos e por fim pesadas em balança analítica até que sua massa não apresentasse variação.

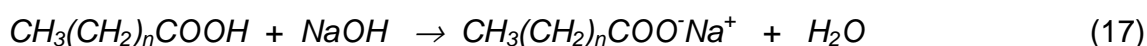
A porcentagem de solvente na amostra foi calculada da seguinte forma:

$$\%_{\text{solvente}} = 100 \frac{\text{massa}_{\text{amostra}} - \text{massa}_{\text{amostra sec a}}}{\text{massa}_{\text{amostra}}} \quad (16)$$

3.3.2.2 – Determinação do Teor de Ácidos Graxos Livres por Titulação

Para determinar a fração mássica de ácidos graxos livres foi realizada titulação com hidróxido de sódio (NaOH). Pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra das fases oleosa e solvente em béqueres de 250 mL e realizou-se a titulação com o auxílio de uma bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715, Suíça) segundo o método oficial 2201 da IUPAC (1979). As amostras pesadas em béqueres foram dissolvidas em cerca de 100 mL de solvente (1:1 em volume de etanol 95% e éter etílico) previamente neutralizado com solução de hidróxido de

sódio, utilizando-se fenolftaleína como indicador. As análises foram realizadas em triplicatas e tituladas com solução padronizada de NaOH, em presença de fenolftaleína, sob agitação magnética constante, até a viragem do indicador. A Equação (17), apresentada a seguir, representa genericamente a reação que ocorre durante o processo de titulação:



A fração mássica de ácidos graxos (w_2) foi determinada de acordo com a Equação (18):

$$100(w_2) = \frac{vol.NaOH(mL) \times NaOH(N) \times MM_{ácido}(g/gmol)}{10 \times M_{amostra}(g)} \quad (18)$$

sendo, $MM_{ácido}$ é a massa molecular média do ácido graxo, $vol.NaOH$ é o volume gasto de hidróxido de sódio na titulação, $NaOH$ é a normalidade do hidróxido de sódio e $M_{amostra}$ é a quantidade de amostra adicionada, fornecendo w_2 que representa a fração mássica do ácido graxo na amostra.

3.4 - Métodos Experimentais

A seguir, são apresentados os procedimentos analíticos para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados bem como as ferramentas experimentais utilizadas e adaptadas.

3.4.1 - Determinação da Curva de Solubilidade – Gotejamento

A determinação de curvas de solubilidade foi realizada para obtenção de informações preliminares sobre a região de separação de fases. Também é utilizada como guia na escolha dos padrões de calibração e validação dos

sistemas na etapa de quantificação dos compostos para a técnica analítica de espectroscopia por infravermelho próximo, garantindo assim que todas as amostras escolhidas apresentem-se em uma fase e abranjam a região de interesse no equilíbrio.

Primeiramente, a idéia para a determinação da curva de solubilidade baseava-se no procedimento apresentado por Bamberger et al. (1985) e por Chumpitaz (2002). Nesta proposta, uma quantidade de óleo vegetal era colocada em uma célula de equilíbrio e o primeiro solvente (etanol) adicionado por titulação com uma bureta automática sob forte agitação magnética. Ao verificar o início da turbidez do sistema no interior da célula (região de duas fases ou “*cloud point*”), anotava-se o volume gasto na titulação e, através do valor da densidade do etanol na temperatura ambiente, calculava-se a massa usada. Em seguida, o segundo solvente (n-hexano) era adicionado, vagarosamente até a transparência do sistema indicando uma única fase. Obtinha-se, assim, um ponto na curva de solubilidade e o procedimento era repetido sucessivamente para diversas composições.

Um exemplo dessa técnica foi a determinação da curva de solubilidade para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C apresentado na Figura 3 em coordenadas triangulares.

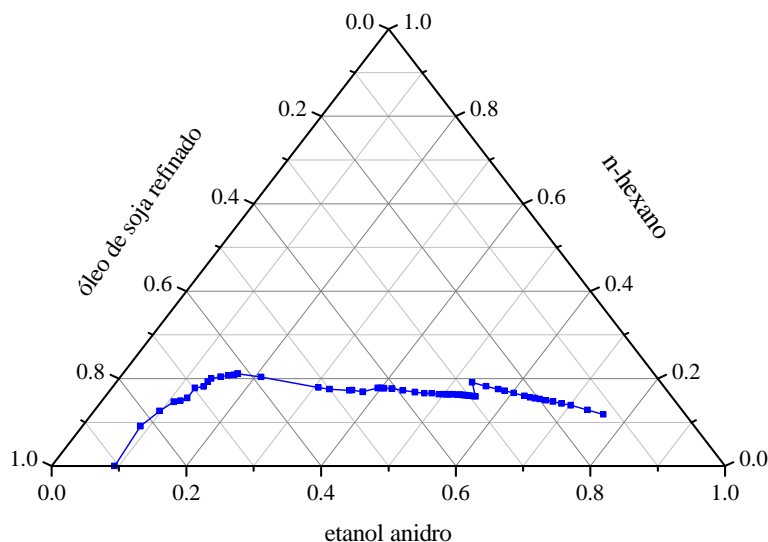


Figura 3. Curva de solubilidade para o sistema óleo de soja refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C realizada por titulações sucessivas.

Com base na figura acima, percebe-se que o método apresenta algumas limitações, devido à imprecisão facilmente perceptível nas ondulações expostas, bem como um longo tempo de duração na determinação direta da curva de solubilidade. Devido às seguidas adições de etanol e n-hexano para determinar a curva de solubilidade, pressupõe-se que tal comportamento induz a uma maior propagação de erros, além das dificuldades encontradas na detecção visual da transição entre as fases. Devido a todos esses fatores apresentados, tal método foi descartado optando-se por uma nova forma de realização dos experimentos, as quais foram testadas e apresentaram resultados satisfatórios e precisos. Tal ressalva dá-se ao fato da necessidade de obter uma significativa precisão na determinação da curva de solubilidade, pois a partir desta se realizará a escolha dos padrões de calibração e validação usados na etapa de quantificação dos compostos.

A metodologia proposta consiste na determinação direta da curva de solubilidade através de gotejamento. Para isso, utilizaram-se células de equilíbrio líquido-líquido com aproximadamente 40 mL, sendo estas encamisadas para garantir um controle efetivo da temperatura e vedadas com tampa de teflon com duas entradas; uma para a colocação do termômetro no centro da mistura e outra para a conexão com a haste da bureta automática contendo o solvente a ser adicionado por gotejamento (n-hexano). Inicialmente, prepararam-se células contendo óleo vegetal + etanol anidro em porcentagens mássicas binárias de 15 a 90 % de óleo, onde nelas obrigatoriamente duas fases deveriam ser formadas a 25 °C. As misturas binárias óleo vegetal + etanol anidro cuja composição formaram apenas uma fase não foram usadas. Ao se terem as misturas prontas e sob agitação constante, iniciou-se o gotejamento de n-hexano através de uma bureta automática até a completa solubilização (transparência) do sistema. Com os dados da densidade do n-hexano, calculou-se a quantidade de massa adicionada e pode-se calcular a composição da mistura ternária que forma uma fase, já que as massas das mistura óleo vegetal + etanol anidro eram conhecidas.

Em se tratando dos pontos da linha base onde existem somente os 2 primeiros componentes (óleo vegetal + etanol anidro), o método consiste em gotejar diretamente o etanol no óleo. Num primeiro ponto, rico em óleo, gotejou-se o solvente até a turbidez do sistema ou região bifásica. Uma pequena correção é realizada subtraindo do volume adicionado a quantidade de uma gota, a qual representa teoricamente o excesso de solvente que transitou de uma para duas fases. Para o outro ponto da linha base (rico em solvente) que apresentava-se em duas fases, gotejou-se o solvente no óleo até a completa solubilização do sistema (região de uma fase). Novamente a correção é realizada e o diagrama enfim é obtido. A Figura 4 apresenta a curva de solubilidade para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C em coordenadas triangulares pelo método proposto. Cabe ressaltar que todos os valores são expressos em fração mássica.

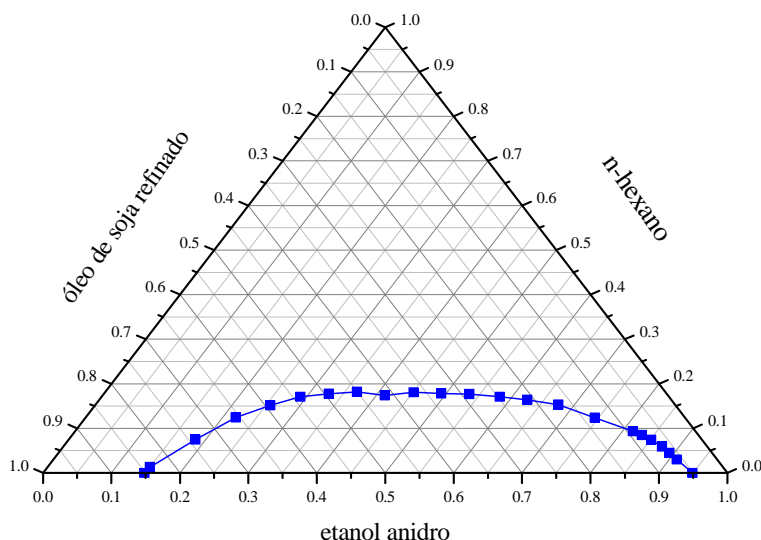


Figura 4. Curva de solubilidade para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C ($\pm 0,2$) °C realizada por titulações individuais.

Através da Figura 4, pode-se verificar uma melhor qualidade na determinação do comportamento da curva de solubilidade do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C, permitindo obter informações preliminares e proceder à escolha dos padrões de calibração e validação que serão usados posteriormente na etapa de quantificação, no presente trabalho. Ainda por ser um método simples e não requerer nenhum tipo de análise, tal procedimento foi escolhido para a determinação das curvas de solubilidade dos sistemas reportados posteriormente.

3.4.2 - Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados através do uso de células de equilíbrio semelhantes às utilizadas por Silva et al. (1997). Estas células

têm volume aproximado de 40 mL e são construídas em vidro pyrex para permitir a visualização das fases. A célula é encamisada, permitindo a conexão a um banho termostático (PolyScience, modelo 9510) para controle da temperatura. Os componentes do sistema foram adicionados pela parte superior e em seguida a célula foi fechada com uma tampa de teflon com uma abertura para colocação de um termômetro (Cole Parmer) com subdivisões de 0,1 °C para o monitoramento da temperatura no centro da mistura. Próximo ao topo e fundo da célula, duas pequenas aberturas vedadas com septos de silicone permitiram a retirada da amostra das fases quando o equilíbrio era atingido. A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático da célula de equilíbrio utilizada neste trabalho.

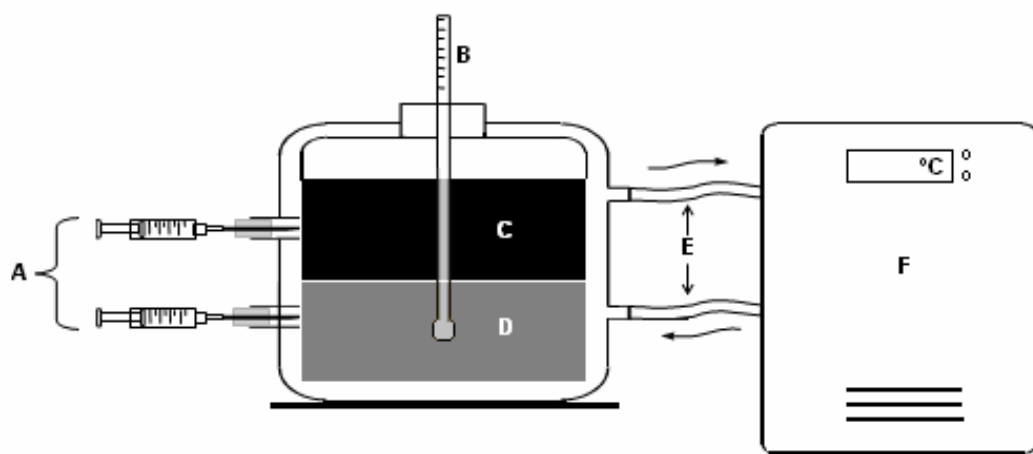


Figura 5. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio. A: retirada de amostra das fases; B: Termômetro digital; C: Fase solvente; D: Fase oleosa; E: Circulação de água; F: Banho termostático.

A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica (Swissmade, Precisa XT 220A), com precisão de 0,0001 g e posteriormente colocados em contato dentro da célula de equilíbrio. De acordo com a curva de solubilidade, puderam-se determinar as quantidades dos componentes a serem adicionadas, garantindo que a mistura

estivesse localizada na região bifásica. Ainda, com base no volume total da célula, foi realizada uma estimativa das massas de cada componente que não ultrapassassem este volume. A escolha dos pontos de mistura permitiu que os volumes das fases fossem semelhantes e que a interface estivesse próxima ao centro da célula para facilitar a retirada das amostras das fases sem perturbações apreciáveis ao equilíbrio.

Uma vez adicionados todos os componentes na célula de equilíbrio e esta devidamente vedada, agitou-se vigorosamente com agitador magnético (PEMEM, modelo AMA 18) por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, as células eram colocadas em repouso por 24 - 28 horas a fim de obter a completa separação das fases e alcançar o equilíbrio termodinâmico. Este tempo de repouso foi estabelecido em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (Rodrigues et al., 2003; Gonçalves, et al., 2002; Lanza et al., 2008), através da visualização da homogeneidade das fases e da interface bem definida. Após esse tempo, as amostras das duas fases foram retiradas, minuciosamente, e preparadas para a etapa seguinte referente às análises quantitativas dos componentes.

3.4.3 - Método Analítico de Espectroscopia por Infravermelho Próximo

A metodologia de espectroscopia por infravermelho próximo foi utilizada para a determinação analítica dos componentes em cada fase dos sistemas ternários e quaternários em equilíbrio, que são quantificados por métodos quimiométricos. Atualmente esta técnica vem sendo explorada pelo fato das amostras não necessitarem de pré-tratamento, não utilizar reagentes, apresentar rapidez nas análises, bem como a possibilidade de armazenamento das informações das amostras acarretando em baixo custo por análise. Trabalhos como os de Barthus e Poppi (2001); Cozzolino *et al.* (2005); Downey et al. (2003); Hourant et al. (2000) podem ser citados em estudos da utilização da espectroscopia por infravermelho em análises de sistemas envolvendo óleos vegetais.

Para as determinações quantitativas em conjunto com a espectroscopia por infravermelho faz-se necessário à aplicação de uma calibração do equipamento, através de técnicas de quimiometria com calibração multivariada relacionando os sistemas estudados. A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática e a problemas de origem química. Porém, para uso de tal metodologia na determinação quantitativa, é realizada uma calibração envolvendo os sistemas selecionados para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido e a aplicação da calibração multivariada, a fim de obter um modelo que expresse a quantificação dos componentes.

Realizou-se a calibração utilizando-se valores de absorbância de todos os comprimentos de onda dos sistemas de interesse com composições conhecidas, variando-se esta em uma ampla faixa. Depois de realizada esta calibração, o equipamento pôde ser utilizado para a determinação direta das composições das fases dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido específico para cada sistema a ser estudado. O objetivo da construção dos padrões de calibração é de poder gerar os modelos para a previsão das quantidades das massas das fases em equilíbrio de cada componente nos sistemas estudados. Ainda, geram-se padrões de validação que por sua vez são utilizados para escolher o melhor modelo para cada componente de acordo com a análise do R^2 e RMSECV.

Os modelos de calibração foram gerados por PLS (*Partial Least Squares*), disponível no PLS_Toolbox 4.0 da Eigenvector Research (Wenatchee, USA), para uso em MATLAB 7.0 e empregado para extrair as informações relevantes do complexo espectral (Geladi e Kowalski, 1986). O número ótimo de fatores do PLS utilizados para predição foi determinado por validação cruzada (*leave one out*).

Inicialmente a curva de solubilidade, obtida por gotejamento, foi dividida em duas regiões, uma rica em óleo, denominada fase oleosa (FO) e outra rica em

solvente, denominada fase solvente (FS), para proceder na escolha dos padrões de calibração e validação usados na construção de dois modelos independentes para cada componente, ou seja, um modelo por componente para cada fase em equilíbrio. Utilizaram-se 30 amostras de padrões de calibração e 10 amostras de padrões de validação com composições conhecidas dos componentes do sistema de acordo com a recomendação de números de padrões mínimos do método quimiométrico. Estas amostras foram preparadas por gravimetria totalizando um conjunto de 60 amostras para os padrões de calibração e 20 amostras para os padrões de validação nas duas fases.

Para a realização das análises, os seguintes instrumentos e softwares foram utilizados:

- Os espectros de infravermelho próximo foram medidos utilizando o Espectrômetro de infravermelho próximo Thermo Nicolet (modelo Nexus 670 FT-IR Esp, Madison, USA), conectado a um sistema de purga (ar) com um suporte para cubeta aquecida (Ventacon, model HNIR), com temperatura controlada a 25 °C (± 1 °C) e uma resolução de 4 cm^{-1} ;
- A absorbância dos espectros do infravermelho foi registrada na faixa de 4400-11000 cm^{-1} , utilizando uma célula (cubeta) de quartzo (Helma, modelo 100-QX, Müllheim/Baden, Alemanha) com 1 mm de caminho óptico e com 1 cm^{-1} de resolução espectral;
- Os espectros “background” (branco) (64 scans em resolução de 4 cm^{-1}) foram tomados diariamente e para todas as amostras os espectros foram coletados em 64 scans em 2 repetições, para reduzir o nível de ruído do instrumento;

- A precisão dos modelos de calibração foi descrita pelo coeficiente de correlação quadrado (R^2), também chamado coeficiente de determinação e pelo erro da raiz quadrada média dos padrões de validação cruzada (RMSECV), onde ambos podem ser interpretados como o erro médio modelagem/predição, expressos na mesma unidade que a quantificação das massas dos componentes. Estes representam a diferença média entre valores preditos e medidos de resposta no estágio de calibração/validação (Miller e Miller, 2000);
- A regressão PLS foi utilizada para analisar o conteúdo dos diferentes compostos de cada fase para as amostras do equilíbrio líquido-líquido e para o conjunto de amostras chamado de padrões de validação, os quais foram previamente preparados com composições conhecidas.

Em resumo, com a calibração realizada, lançam-se os valores dos padrões de validação no modelo e obtêm-se os valores das composições de cada componente para cada fase, os quais são comparados ao seu valor real obtido por gravimetria, e associadas à análise do erro relativo e RMSECV, o melhor modelo que quantifica cada componente é escolhido. Ainda, uma vez calibrado o equipamento com um sistema em específico, podem ser determinadas, a posteriori, a composição das fases em equilíbrio sem a necessidade de uma nova calibração ou análises prévias para o sistema em questão. Os erros dos modelos de predição e o RMSECV foram obtidos através das equações (19) e (20), respectivamente.

$$E_R = \sum_{i=1}^n \frac{|w_{i,pred} - w_{i,actual}|}{w_{i,actual}} \quad (19)$$

e

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_{i,pred} - w_{i,actual})^2}{n}} \quad (20)$$

3.4.4 - Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases

O procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005b) foi utilizado para testar a validade dos resultados dos experimentos de equilíbrio. O mesmo consiste em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global. De acordo com este cálculo, i balanços de componente independente podem ser escritos, com i sendo cada componente do sistema:

$$M_{OC} w_{iOC} = M_{FO} w_{iFO} + M_{FS} w_{iFS} \quad (21)$$

onde:

M_{OC} : massa da mistura global;

M_{FO} e M_{FS} : massas das fases oleosa e solvente, respectivamente;

w_{iOC} : fração mássica do componente i na mistura global;

w_{iFO} e w_{iFS} : frações mássicas do componente i nas fases oleosa e solvente, respectivamente.

Com estas i equações é possível calcular os valores de M_{FO} e M_{FS} por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases (w_{FO} e w_{FS}) e das massas adicionadas nas células: se \mathbf{M} é a matriz formada pelos valores de $M_{OC} \cdot w_{iOC}$, \mathbf{B} é a matriz transformada (formada pelos valores de w_{FO} e

w_{iFS}), e \mathbf{P} é a matriz formada pelas massas de cada fase (M_{FO} e M_{FS}), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$\mathbf{M} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{P} \quad (22)$$

A Equação (22) pode ser reescrita como,

$$\mathbf{P} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{M} \quad (23)$$

onde \mathbf{B}^T é a matriz transposta de \mathbf{B} e $(\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1}$ é a matriz inversa de $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$,

Neste sentido, os valores de M_{FO} e M_{FS} (matriz \mathbf{P}), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, puderam ser calculados. A massa total calculada ($M_{FO} + M_{FS}$) pode então ser comparada a M_{OC} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta\% = 100 \frac{|M_{OC} - (M_{FO} + M_{FS})|}{M_{OC}} \quad (24)$$

Ainda, pode-se calcular os desvios relativos de balanço de massa para cada componente:

$$\delta_i\% = 100 \frac{|M_{OC} \cdot w_{iOC} - (M_{FO} \cdot w_{iFO} + M_{FS} \cdot w_{iFS})|}{M_{OC} \cdot w_{iOC}} \quad (25)$$

3.5 – MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para o procedimento de ajuste o óleo vegetal foi tratado como um único triacilglicerol com massa molecular média dos triacilgliceróis presentes do óleo. A

mesma aproximação foi estendida ao ácido oléico comercial. Esta aproximação supõe que os triacilgliceróis presentes no óleo vegetal se comportam de uma maneira muito similar no sistema líquido-líquido sob análise. Neste caso tais componentes podem ser adequadamente substituídos por um pseudo-composto tendo as propriedades físico-químicas médias correspondentes.

A iteração na estimativa dos parâmetros foi baseado na minimização da função objetivo de composição, segundo a Equação (26), seguindo o procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Avila (1997).

$$OF(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FS,exp} - w_{i,n,m}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FS}}} \right)^2 \right] \quad (26)$$

onde D é o número total de grupos de dados, N é o número total de linhas de amarração e K é o número total de componentes no grupo de dados, w é a fração mássica, os subscritos i , n , e m são componente, linha de amarração, e número de grupo, respectivamente e os sobrescritos FO e FS identificam fases oleosa e solvente, respectivamente; exp e $calc$ referem-se às composição experimentais e calculadas. $\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}$ e $\sigma_{w_{i,n,m}^{FS}}$ são os desvios padrão observados nas composições das duas fases líquidas.

Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases foram calculados de acordo com a Equação (27).

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[\left(w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FS,exp} - w_{i,n}^{FS,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (27)$$

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterização das Matérias-Primas

Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se as composições em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz e do ácido oléico comercial utilizado neste trabalho, respectivamente.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz utilizado neste trabalho.

| Ácido graxo | | (% mássica) | (% molar) |
|--------------------|-----------------|--------------------|------------------|
| C14:0 | Mirístico | 0,24 | 0,29 |
| C16:0 | Palmítico | 19,42 | 20,92 |
| C16:1 | Palmitoléico | 0,21 | 0,23 |
| C18:0 | Estearico | 1,51 | 1,47 |
| C18:1 | Oléico | 39,59 | 38,72 |
| C18:2 Trans | Linoeláidico | 0,15 | 0,15 |
| C18:2 | Linoléico | 36,37 | 35,83 |
| C18:3 Trans | Translinolênico | 0,16 | 0,16 |
| C18:3 | Linolênico | 1,48 | 1,47 |
| C20:0 | Araquídico | 0,42 | 0,37 |
| C20:1 | Gadoléico | 0,35 | 0,31 |
| C22:0 | Behênico | 0,10 | 0,08 |

onde: Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

Tabela 3. Composição em ácidos graxos do ácido oléico comercial.

| Ácido graxo | | (% mássica) | (% molar) |
|-------------|--------------|-------------|-----------|
| C10:0 | Cáprico | 0,05 | 0,08 |
| C12:0 | Láurico | 0,23 | 0,32 |
| C14:1 | Mirístico | 0,38 | 0,47 |
| C16:0 | Palmítico | 6,16 | 6,72 |
| C16:1 | Palmitoléico | 0,21 | 0,23 |
| C18:0 | Esteárico | 0,90 | 0,89 |
| C18:1 Trans | Elaídico | 0,22 | 0,22 |
| C18:1 | Oléico | 74,90 | 74,20 |
| C18:2 Trans | Linoelaídico | 0,30 | 0,30 |
| C18:2 | Linoléico | 16,08 | 16,04 |
| C18:3 | Linolênico | 0,20 | 0,20 |
| C20:0 | Araquídico | 0,09 | 0,08 |
| C20:1 | Gadoléico | 0,28 | 0,25 |

onde: Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

A partir desta composição do ácido oléico comercial, foi possível calcular a sua massa molecular média que é igual a $279,82 \text{ g.mol}^{-1}$, necessária para a determinação da fração mássica de ácidos graxos por titulação. Pela composição molar em ácidos graxos no óleo de farelo de arroz, foi possível determinar a sua provável composição em triacilgliceróis usando o método computacional desenvolvido por Antoniosi Filho et al. (1995), o qual se baseia nas teorias da distribuição “casual” e “1,3-casual 2-casual”. A teoria da distribuição “casual” estabelece que os ácidos graxos distribuem-se ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. Tal método vem sendo utilizado pelo grupo de pesquisa na determinação da composição em triacilgliceróis de óleos vegetais, apresentando resultados satisfatórios quando comparado a outros métodos estatísticos e a cromatográficos. A Tabela 4 apresenta a composição provável em triacilgliceróis do óleo de farelo de arroz refinado.

Tabela 4. Composição provável em triacilgliceróis do óleo de farelo de arroz refinado.

| Triacilglicerol | Grupo | Massa molecular (g,mol ⁻¹) | Óleo de Farelo de arroz | |
|-----------------|-------|---|-------------------------|-------|
| | | | massa % | mol % |
| POP | 50:1 | 833,36 | 5,10 | 5,28 |
| PLiP | 50:2 | 831,34 | 4,97 | 5,15 |
| PLeP | 50:3 | 829,35 | 0,56 | 0,58 |
| POS | 52:1 | 861,41 | 0,79 | 0,79 |
| POO | 52:2 | 859,40 | 10,41 | 10,44 |
| POLi | 52:3 | 857,38 | 18,15 | 18,26 |
| PLiLi | 52:4 | 855,36 | 9,36 | 9,43 |
| PLiLe | 52:5 | 853,35 | 0,85 | 0,86 |
| SOO | 54:2 | 887,45 | 1,07 | 1,04 |
| OOO | 54:3 | 885,43 | 7,64 | 7,44 |
| OOLi | 54:4 | 883,42 | 17,84 | 17,41 |
| OLiLi | 54:5 | 881,40 | 16,75 | 16,38 |
| LiLiLi | 54:6 | 879,38 | 6,36 | 6,24 |
| LiLiLe | 54:7 | 877,37 | 0,70 | 0,69 |

Adicionalmente, foi calculado o índice de iodo dos óleos vegetais a partir das suas composições em ácidos graxos, segundo a metodologia oficial Cd 1c-85 recomendada pela A.O.C.S. (1998) comparando o valor obtido com o de outros óleos vegetais. Na Tabela 5 são mostrados estes valores conjuntamente com valores tabelados apresentados em Firestone (1999). Na mesma tabela encontram-se os valores das massas moleculares médias estimadas.

Tabela 5. Massa molecular média e índice de iodo para os óleos vegetais.

| | Óleos Vegetais | | | | | |
|--------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | Soja Refinado* | Soja Degomado* | Algodão Neutro* | Canola Refinado* | Milho Refinado* | Arroz Refinado** |
| Massa molecular média | 872,52 | 872,29 | 861,09 | 880,44 | 872,29 | 866,92 |
| Índice de iodo calculado | 126,3 | 129,85 | 110,47 | 109,27 | 114,33 | 100,39 |
| Índice de iodo tabelado | 118 - 139 | 118 - 139 | 96 - 115 | 110 - 126 | 107 - 135 | 92 - 108 |

Massa molecular média (g.mol^{-1}); Lanza (2007); ** Este trabalho.

Pode ser visto que o índice de iodo calculado para o óleo de farelo de arroz apresentou-se dentro da variação tabelada e ainda próximo aos valores encontrados para outros óleos vegetais, indicando que a quantidade de insaturações presentes nos diferentes óleos são similares e por isso as características de solubilidade destes também podem ser semelhantes.

4.2 - Treinamento e Reprodução da Metodologia de Gotejamento

Realizada a escolha da metodologia para a determinação da curva de solubilidade a ser empregada nos sistemas deste trabalho, iniciou-se o treinamento e reprodução dos dados obtidos por Lanza (2007) para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C, os quais são apresentados na Figura 6, em coordenadas retangulares.

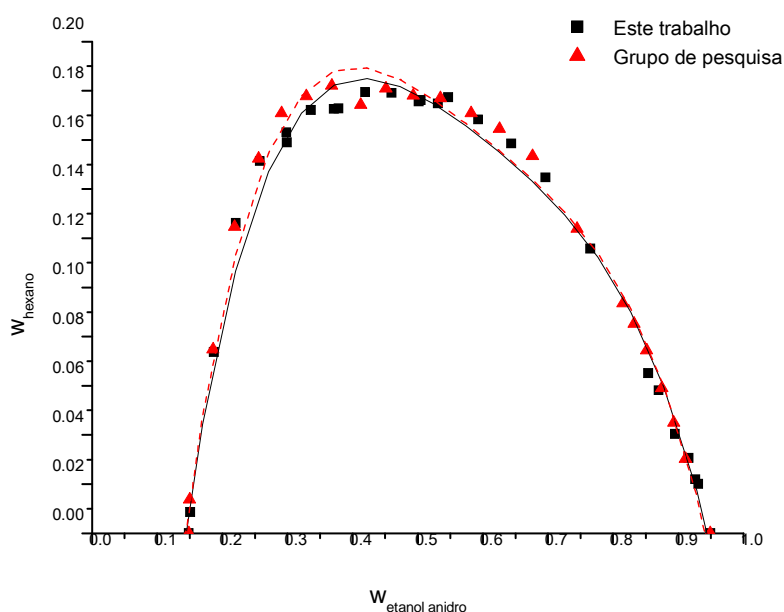


Figura 6. Curva de solubilidade em coordenadas retangulares para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C ($\pm 0,2$) °C realizada por titulações individuais: (■) pontos da curva de solubilidade deste trabalho; (▲) pontos da curva de solubilidade obtidos por Lanza (2007); (---) ajuste polinomial de 4º grau.

A partir da Figura 6 pode-se observar que os pontos da curva de solubilidade encontrados por Lanza (2007) e os obtidos neste trabalho estão muito próximos. Tal procedimento foi realizado com o objetivo de treinar a técnica de determinação de curva de solubilidade por gotejamento. Cabe ressaltar que os diagramas em coordenadas retangulares, semelhantes ao da Figura 6, foram utilizados para a escolha dos padrões de calibração e validação por se apresentarem mais práticos na leitura e posterior escolha das composições desejáveis.

4.3 - Validação do Método de Infravermelho Próximo

Para a validação da metodologia utilizando espectroscopia por infravermelho próximo (NIR), um trabalho prévio do grupo de pesquisa relatou experimentos de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C. O objetivo desta etapa foi determinar as composições das fases através de duas técnicas analíticas: a técnica convencional (ver item 3.3.2) e a técnica de espectroscopia por infravermelho próximo, a fim de comparar os dois métodos e os resultados obtidos em ambos (Lanza et al., 2008).

Verificou-se um desvio médio global de 1,3 % para ambas as fases através do método de espectroscopia em relação ao método convencional (2,1 %), o qual pode ser considerado como um erro baixo devido à complexidade do sistema. Ainda, o balanço de massa global para a metodologia convencional e para a metodologia utilizando infravermelho próximo foi de 0,10 e 0,06 %, respectivamente, seguindo o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005b). Os resultados obtidos mostraram que o método de espectroscopia por infravermelho próximo obteve excelentes resultados quando comparado ao método analítico convencional e que sua aplicabilidade para quantificação e determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos como óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro é perfeitamente possível e eficaz. Este método mostrou ainda fornecer dados experimentais confiáveis, além de vantagens como menor tempo e maior facilidade de uso do que o método convencional.

4.4 - Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + n-Hexano a 25 °C

Inicialmente, para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C determinou-se a curva de solubilidade, onde a partir desta, selecionaram-se os padrões de calibração e validação utilizados *a posteriori* para a construção dos modelos de predição das massas das fases em equilíbrio pelo método NIR. Na Figura 7 é apresentada a curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C, de acordo com a metodologia de gotejamento apresentada no item 3.4.1. Na Figura 8 apresentam-se os padrões de calibração e validação escolhidos para esse sistema. Em todos os sistemas apresentados, as composições dos componentes estão expressas em fração mássica.

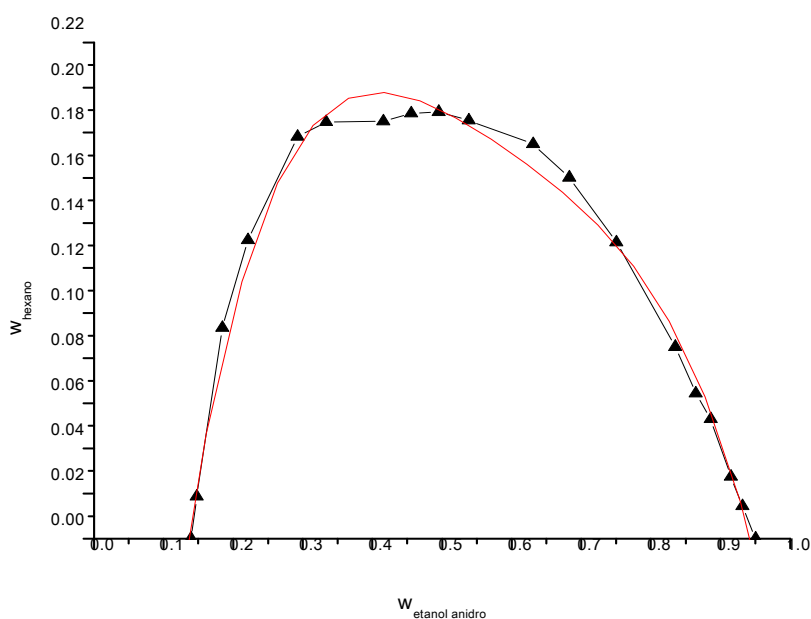


Figura 7. Curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (\blacktriangle) curva de solubilidade; (—) ajuste polinomial de 4º grau.

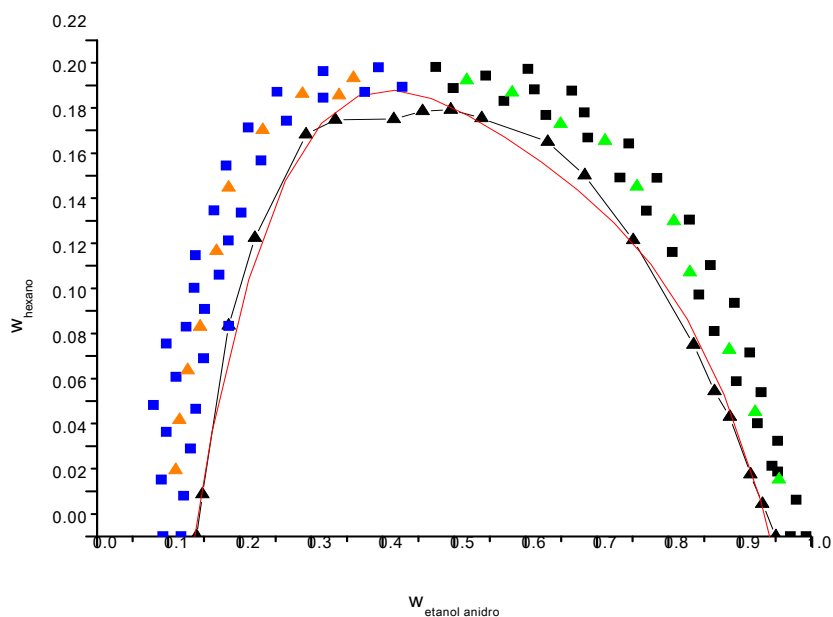


Figura 8. Escolha dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (\blacktriangle) curva de solubilidade; (—) ajuste polinomial de 4º grau, (\blacksquare) padrões de calibração FS; (\blacktriangle) padrões de validação FS; (\blacksquare) padrões de calibração FO; (\blacktriangle) padrões de validação FO.

Informações detalhadas do uso da técnica de espectroscopia por infravermelho próximo utilizada na quantificação das massas das fases em equilíbrio podem ser encontradas no Anexo.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados dos modelos construídos para a fase solvente e oleosa bem como o baixo desvio global encontrado na predição dos padrões de validação do sistema.

Tabela 6. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | | Erro global |
|----------------------|---------------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | média | (1) | (2) | (3) | média | |
| R² | 0,9999 | 0,9999 | 0,9998 | | 0,9998 | 0,9993 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0,0007 | 0,0006 | 0,0009 | | 0,0034 | 0,0019 | 0,0020 | | |
| ERRO | 1,18 | 0,08 | 0,60 | 0,62 | 0,29 | 0,83 | 1,25 | 0,79 | 0,70 |

* Desvios RMSECV e erros expressos em %.

Na Tabela 7 e na Figura 9 são apresentados os dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25°C.

Tabela 7. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Pontos de mistura | | | Fase solvente | | | Fase oleosa | | |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ |
| AR1 | 49,99 | 50,01 | 0,00 | 6,84 | 93,16 | 0,00 | 85,26 | 14,74 | 0,00 |
| AR2 | 48,01 | 49,96 | 2,03 | 7,47 | 90,97 | 1,56 | 82,66 | 15,29 | 2,05 |
| AR3 | 45,99 | 50,00 | 4,01 | 8,26 | 88,20 | 3,54 | 79,28 | 16,31 | 4,41 |
| AR4 | 44,03 | 49,96 | 6,01 | 8,89 | 85,86 | 5,25 | 76,32 | 17,28 | 6,40 |
| AR5 | 41,98 | 50,03 | 7,99 | 10,07 | 82,63 | 7,30 | 73,29 | 18,50 | 8,21 |
| AR6 | 40,00 | 49,99 | 10,01 | 11,48 | 79,11 | 9,41 | 69,37 | 20,10 | 10,53 |
| AR7 | 38,00 | 50,00 | 12,00 | 12,95 | 75,73 | 11,32 | 66,43 | 21,38 | 12,19 |
| AR8 | 35,99 | 50,01 | 14,00 | 15,11 | 71,47 | 13,42 | 61,71 | 23,76 | 14,53 |
| AR9 | 34,03 | 49,97 | 16,00 | 18,18 | 66,31 | 15,51 | 56,65 | 27,10 | 16,25 |

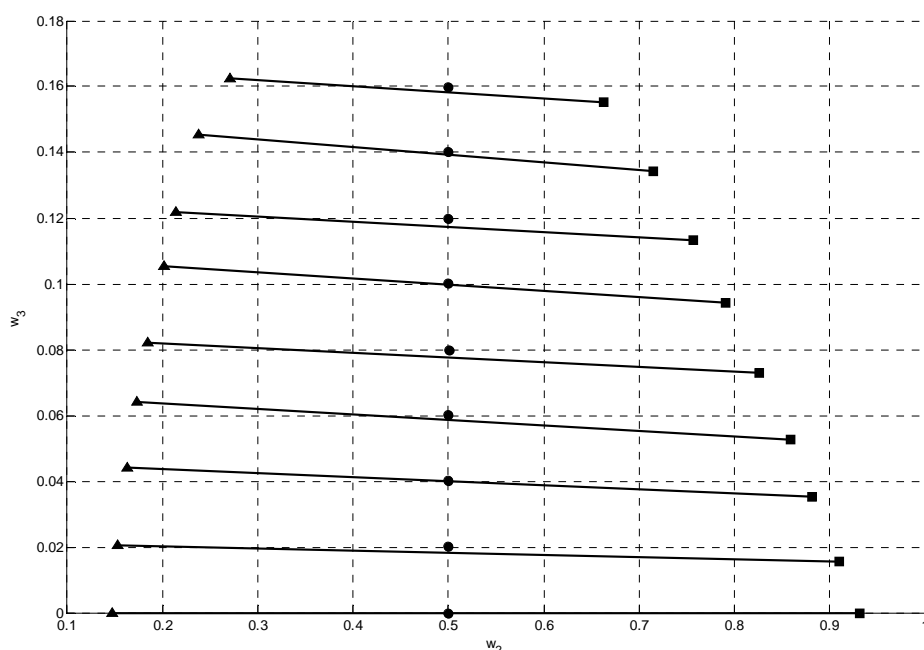


Figura 9. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (\blacktriangle) Fase Oleosa; (\blacksquare) Fase Solvente; (\bullet) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Verifica-se pela Figura 9 que o alinhamento dos pontos de mistura aos pontos da fase solvente (FS) e oleosa (FO) e as inclinações das linhas de amarração apresentaram-se bons e satisfatórios, o que pode ser visto com evidência pelos resultados do balanço de massa global mostrado na Tabela 8. Ainda, na Tabela 9 é apresentado o balanço de massa para cada componente no equilíbrio.

Tabela 8. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS calculada | Massa FO calculada | Massa total Calculada | Massa total adicionada | Desvio relativo (%) |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|
| AR1 | 17,4902 | 21,3974 | 38,8872 | 38,8872 | 0,0000 |
| AR2 | 16,1741 | 19,0275 | 35,2009 | 35,2718 | 0,2010 |
| AR3 | 18,7421 | 21,2468 | 39,9875 | 39,9904 | 0,0072 |
| AR4 | 18,1602 | 19,8591 | 38,0189 | 38,0750 | 0,1474 |
| AR5 | 19,4085 | 19,9162 | 39,3241 | 39,4042 | 0,2034 |
| AR6 | 17,3378 | 16,8617 | 34,1977 | 34,2115 | 0,0402 |
| AR7 | 23,1357 | 20,5779 | 43,7120 | 43,8068 | 0,2165 |
| AR8 | 21,2576 | 17,3206 | 38,5764 | 38,6002 | 0,0616 |
| AR9 | 22,3836 | 15,8264 | 38,2081 | 38,2564 | 0,1261 |
| | | | | MÉDIA | 0,1003 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 9. Desvios do balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Desvio Relativo Médio (%) | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Códigos | (1) | (2) | (3) |
| AR1 | 0,0023 | 0,0023 | 0,0000 |
| AR2 | 0,0042 | 0,0148 | 10,3587 |
| AR3 | 0,0027 | 0,0009 | 0,1379 |
| AR4 | 0,0286 | 0,0206 | 2,8325 |
| AR5 | 0,0446 | 0,0499 | 3,0911 |
| AR6 | 0,0103 | 0,0212 | 0,5483 |
| AR7 | 0,0964 | 0,0832 | 2,4561 |
| AR8 | 0,0447 | 0,0259 | 0,6469 |
| AR9 | 5,3881 | 0,0719 | 1,2827 |
| Média | 0,6246 | 0,0323 | 2,3727 |

Verifica-se a boa qualidade dos dados experimentais através da análise do balanço de massa das linhas de amarração, onde o desvio relativo médio apresentou um valor significativamente baixo, igual a 0,10 %. No cálculo do balanço de massa para cada componente em equilíbrio também foram encontrados valores baixos, os quais variaram de 0,03 a 2,37 % indicando a boa representação destes nas fases.

4.5 - Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + n-Hexano à 40 °C

Para o mesmo sistema ternário estudado na temperatura de 40 °C, avaliou-se uma nova técnica de trabalho, a qual seria de expressar uma região de separação preliminar (representando a curva de solubilidade) realizando a quantificação dos espectros dos experimentos de equilíbrio a 40 °C pelos modelos de predição obtidos a 25 °C, os quais já haviam sido validados e apresentaram desvios baixos. Isso fez com que a etapa de gotejamento em células de equilíbrio não fosse necessária diminuindo o tempo dos experimentos e permitindo a escolha dos novos padrões de calibração e validação para o sistema ternário nessa nova temperatura.

A Figura 10 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido a 40 °C preditos com os modelos de calibração a 25 °C, bem como os padrões de calibração e validação selecionados para nova calibração do sistema.

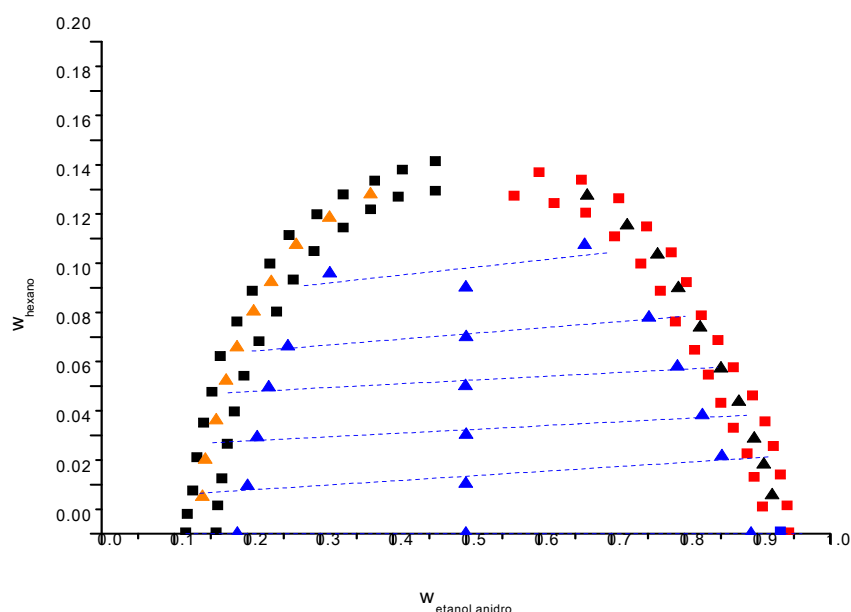


Figura 10. Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C preditos com os modelos de calibração obtidos a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) padrões de calibração FS; (▲) padrões de validação FS; (■) padrões de calibração FO; (▲) padrões de validação FO.

O alinhamento das linhas de amarração, como esperado, não foi satisfatório, uma vez que os espectros dos experimentos do equilíbrio de fases não foram interpretados na mesma temperatura, porém verificou-se que para a escolha e seleção dos padrões de calibração e validação, essa predição pode ser perfeitamente aplicada. Dessa forma, com os novos padrões de calibração e validação escolhidos, foram obtidos os modelos definitivos de calibração para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) na temperatura de 40 °C. A Tabela 10 apresenta os desvios da predição dos padrões de validação desses modelos gerados para ambas as fases (solvente e oleosa).

Tabela 10. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | | Erro global |
|----------------------|---------------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | média | (1) | (2) | (3) | média | |
| R² | 0,9996 | 0,9999 | 0,9990 | | 0,9991 | 0,9982 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0,0010 | 0,0007 | 0,0014 | | 0,0011 | 0,0009 | 0,0007 | | |
| ERRO | 0,78 | 0,11 | 1,53 | 0,81 | 0,30 | 0,73 | 1,39 | 0,81 | 0,81 |

* Desvios RMSECV e erros expressos em %.

Como a quantificação dos padrões de validação apresentou desvios relativos baixos, procedeu-se uma nova interpretação dos espectros das fases dos experimentos, resultando nas quantificações dos compostos em equilíbrio a 40 °C os quais são apresentados na Tabela 11 e na Figura 11 expressos em fração mássica.

Tabela 11. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Pontos de Mistura | | | Fase Solvente | | | Fase Oleosa | | |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ |
| AR1 | 50,01 | 49,99 | 0,00 | 9,26 | 90,74 | 0,00 | 79,47 | 20,53 | 0,00 |
| AR2 | 48,00 | 49,97 | 2,03 | 10,36 | 87,81 | 1,83 | 76,19 | 21,81 | 2,00 |
| AR3 | 45,99 | 50,00 | 4,02 | 11,35 | 85,10 | 3,55 | 72,82 | 23,20 | 3,98 |
| AR4 | 44,07 | 49,93 | 6,00 | 12,71 | 81,50 | 5,79 | 69,16 | 24,75 | 6,09 |
| AR5 | 41,97 | 50,04 | 7,99 | 15,51 | 76,97 | 7,52 | 64,54 | 27,53 | 7,93 |

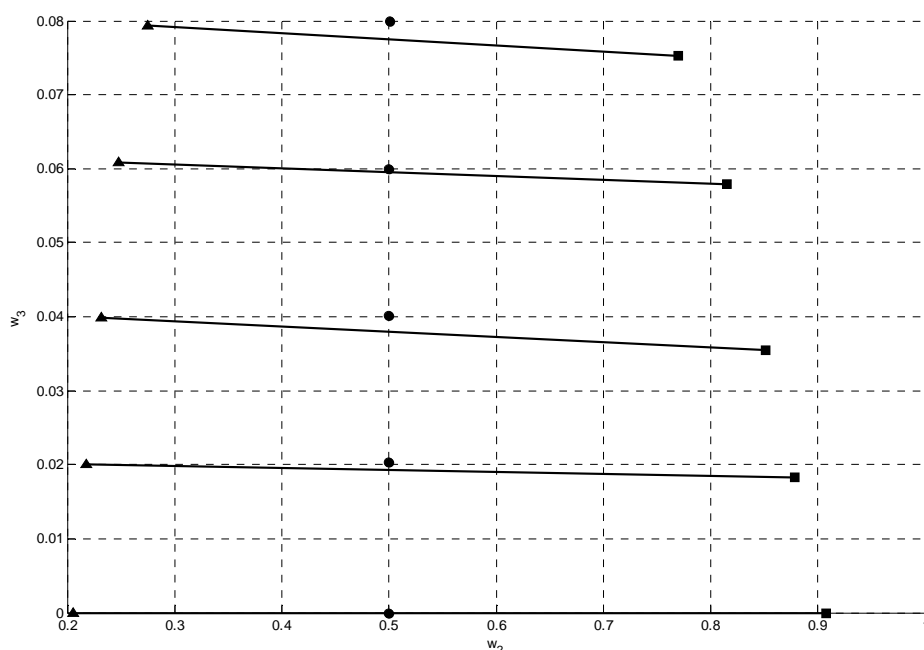


Figura 11. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C: (\blacktriangle) Fase Oleosa; (\blacksquare) Fase Solvente; (\bullet) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Novamente, pela Figura 11 pode-se evidenciar o bom alinhamento e inclinação das linhas de amarração do diagrama ternário óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C. A boa qualidade dos dados experimentais é expressa também nas Tabelas 12 e 13 através dos balanços de massa global e por componentes, onde os desvios relativos médios apresentaram-se baixos.

Tabela 12. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS Calculada | Massa FO calculada | Massa total calculada | Massa total adicionada | Desvio relativo (%) |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|
| AR1 | 14,0491 | 19,4334 | 33,4815 | 33,4819 | $2,10 \cdot 10^{-14}$ |
| AR2 | 14,9085 | 19,9755 | 34,8830 | 34,9192 | 0,1030 |
| AR3 | 15,0367 | 19,5486 | 34,5833 | 34,6582 | 0,2145 |
| AR4 | 14,5438 | 18,2038 | 32,7466 | 32,7596 | 0,0403 |
| AR5 | 15,6066 | 18,4694 | 34,0750 | 34,1499 | 0,2177 |
| | | | | MÉDIA | 0,1151 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 13. Desvios do balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Desvio Relativo Médio (%) | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Códigos | (1) | (2) | (3) |
| AR1 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| AR2 | 0,0047 | 0,0039 | 5,2711 |
| AR3 | 0,0219 | 0,0167 | 5,7990 |
| AR4 | 0,0069 | 0,0056 | 0,7689 |
| AR5 | 0,0554 | 0,0418 | 3,2777 |
| Média | 0,0178 | 0,0136 | 3,0233 |

Na Figura 12 é realizada uma comparação entre as temperaturas de 25 e 40 °C para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3). Através dela, constata-se uma diminuição da região heterogênea do sistema com o aumento da temperatura, devido ao fato da solubilidade mútua entre o óleo de farelo de arroz e etanol aumentar com o aumento da temperatura, o que pode ser observado pela linha base do diagrama.

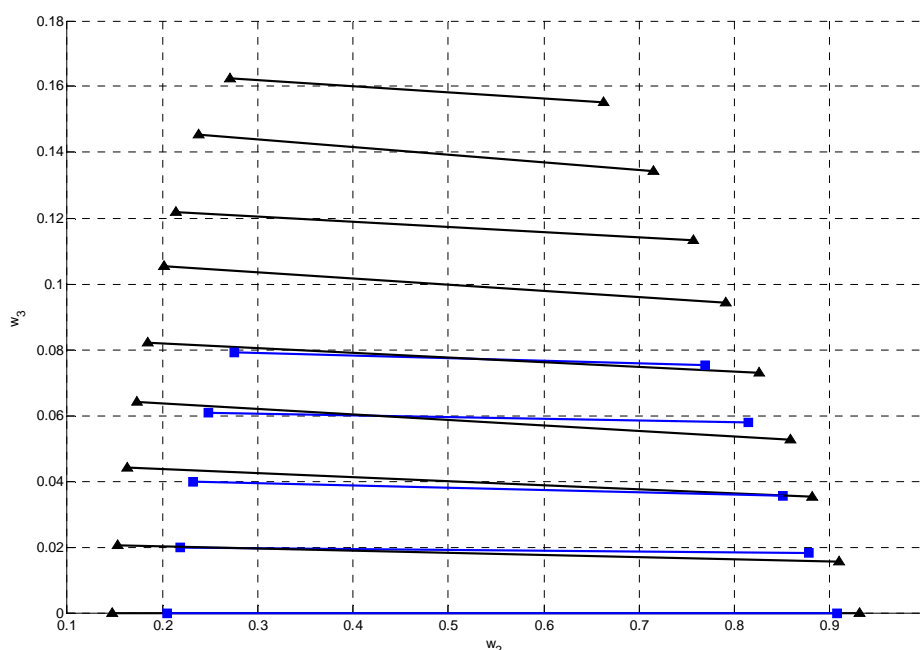


Figura 12. Diagrama comparativo entre as temperaturas de 25 e 40 °C do sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3): (▲ 25 °C) e (■ 40 °C) (— e —) linhas de amarração.

4.6 - Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Ácido Oléico Comercial 5,074 % + Etanol Anidro + n-Hexano à 25 °C

Para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + n-hexano + ácido oléico comercial a 25 °C foi utilizada uma composição de 5,074 % de ácido oléico comercial em óleo. Para iniciar a calibração do espectrômetro de infravermelho próximo para esse sistema, partiu-se do mesmo procedimento experimental adotado para o sistema ternário, determinando primeiramente a curva de solubilidade para, a *posteriori*, escolher os padrões de calibração e validação.

A Figura 13 apresenta a curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C e os padrões de calibração e validação escolhidos em ambas as fases.

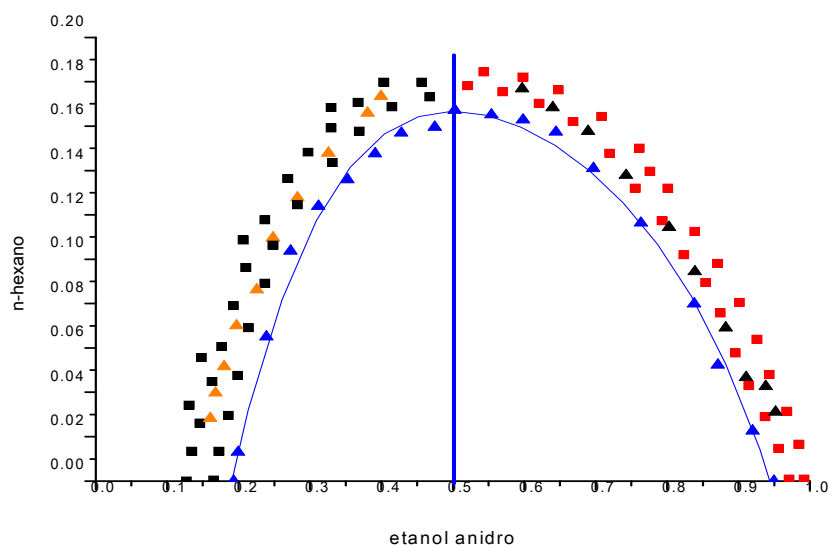


Figura 13. Curva de solubilidade do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) padrões de calibração FS; (▲) padrões de validação FS; (■) padrões de calibração FO; (▲) padrões de validação FO; curva de solubilidade (—); (—) ajuste polinomial de 4º grau.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados dos desvios da predição dos padrões de validação e os resultados dos modelos construídos para o sistema quaternário na fase solvente (FS) e oleosa (FO).

Tabela 14. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | | Fase Oleosa | | | | | Erro global |
|----------------------|---------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | média | (1) | (2) | (3) | (4) | média | |
| R² | 0,9998 | 0,9999 | 0,9997 | 0,9999 | | 0,9997 | 0,9994 | 0,9998 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0,0005 | 0,0005 | 0,0006 | 0,0005 | | 0,0007 | 0,0007 | 0,0014 | 0,0005 | | |
| Erro | 2,20 | 0,17 | 1,17 | 0,57 | 1,03 | 0,34 | 0,67 | 1,32 | 0,34 | 0,67 | 0,85 |

* Desvios RMSECV e erros expressos em %.

Como observado na Tabela 14, os desvios na predição dos padrões de validação foram baixos e os modelos para ambas as fases apresentaram-se com erro global de 0,85 %, podendo então ser aplicados para a quantificação dos componentes nas fases em equilíbrio.

Cabe ressaltar que, para os sistemas ternários, o diagrama de fase pode ser apresentado na forma bidimensional, onde, uma vez projetados dois componentes no plano cartesiano, pode-se obter a quantificação direta do terceiro componente. Já quando se trata de sistemas quaternários, a representação gráfica do equilíbrio de fases pode ser feita tanto na forma bidimensional quanto tridimensional, facilitando a interpretação dos dados de equilíbrio líquido-líquido. Assim, com a interpretação dos espectros do equilíbrio de fases do sistema quaternário a 25 °C, obteve-se o resultado para os compostos em equilíbrio, os quais são apresentados na Tabela 15 e em diagrama tri e bidimensional nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Tabela 15. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Cód | Pontos de Mistura | | | | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ |
| AR1 | 47,42 | 50,04 | 0,00 | 2,54 | 12,44 | 86,87 | 0,00 | 0,69 | 78,01 | 18,13 | 0,00 | 3,86 |
| AR2 | 45,60 | 49,96 | 2,00 | 2,44 | 13,11 | 84,86 | 1,30 | 0,73 | 74,57 | 18,77 | 2,96 | 3,70 |
| AR3 | 42,66 | 50,02 | 5,04 | 2,28 | 14,27 | 80,68 | 4,26 | 0,79 | 70,41 | 20,09 | 6,01 | 3,49 |
| AR4 | 41,71 | 50,01 | 6,05 | 2,23 | 14,85 | 79,12 | 5,21 | 0,82 | 68,62 | 20,90 | 7,08 | 3,40 |
| AR5 | 39,85 | 50,05 | 7,97 | 2,13 | 15,66 | 76,61 | 6,87 | 0,86 | 65,67 | 21,74 | 9,33 | 3,26 |
| AR6 | 37,85 | 50,08 | 10,05 | 2,02 | 16,77 | 73,26 | 9,05 | 0,92 | 62,49 | 23,00 | 11,41 | 3,10 |
| AR7 | 36,00 | 50,11 | 11,96 | 1,93 | 18,01 | 70,31 | 10,68 | 1,00 | 58,87 | 25,12 | 13,09 | 2,92 |
| AR8 | 34,03 | 50,20 | 13,95 | 1,82 | 21,24 | 64,29 | 13,31 | 1,16 | 53,12 | 29,33 | 14,92 | 2,63 |

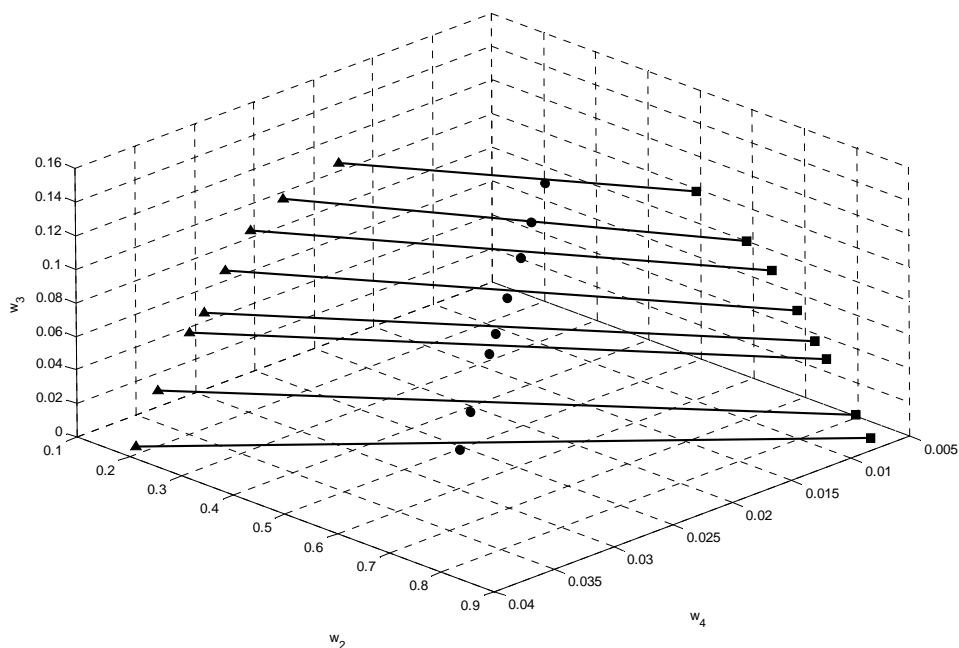


Figura 14. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

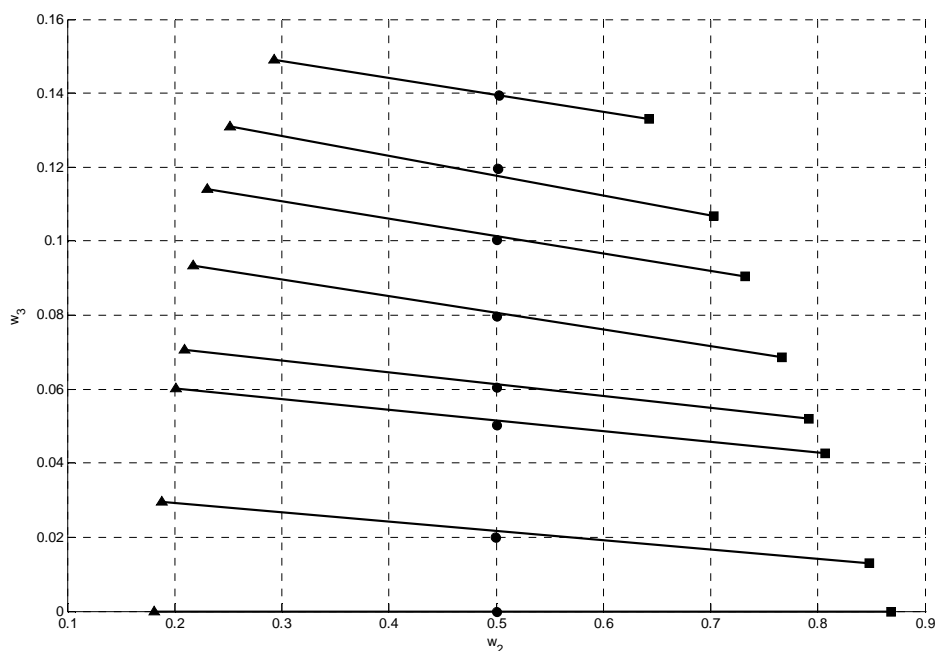


Figura 15. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

A Tabela 16 apresenta o balanço de massa global de cada linha de amarração para o sistema quaternário citado acima, bem como o desvio relativo médio. Ainda, realizou-se o balanço de massa por componente a fim de se obter informações sobre os desvios específicos de cada componente no equilíbrio de fases em cada linha de amarração. Tais dados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 16. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS calculada | Massa FO calculada | Massa total calculada | Massa total Adicionada | Desvio relativo (%) |
|---------|--------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| AR1 | 16,9028 | 19,4324 | 36,3352 | 36,3899 | 0,1503 |
| AR2 | 16,3404 | 18,3089 | 34,6494 | 34,6379 | 0,0331 |
| AR3 | 21,4047 | 22,1330 | 43,5377 | 43,4882 | 0,0269 |
| AR4 | 20,0074 | 19,9821 | 39,9895 | 40,0072 | 0,0443 |
| AR5 | 20,2152 | 18,9458 | 39,1610 | 39,1734 | 0,0316 |
| AR6 | 18,2917 | 15,6480 | 33,9397 | 33,9509 | 0,0331 |
| AR7 | 24,3779 | 19,4369 | 43,8147 | 43,9219 | 0,2440 |
| AR8 | 23,5369 | 15,8220 | 39,3588 | 39,3850 | 0,0664 |
| | | | | MÉDIA | 0,0787 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 17. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Desvio relativo (%) | | | |
|--------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) |
| AR1 | 0,0159 | 0,0003 | 0,0000 | 6,0197 |
| AR2 | 0,0009 | 0,0030 | 8,6210 | 5,6836 |
| AR3 | 0,4643 | 0,1683 | 2,2982 | 5,0815 |
| AR4 | 0,0044 | 0,0085 | 1,4666 | 5,4693 |
| AR5 | 0,0137 | 0,0115 | 1,1356 | 5,2054 |
| AR6 | 0,0214 | 0,0152 | 0,8638 | 4,9175 |
| AR7 | 0,1270 | 0,0507 | 1,9803 | 4,0663 |
| AR8 | 0,0106 | 0,0007 | 0,0101 | 3,7897 |
| Média | 0,0823 | 0,0323 | 2,0470 | 5,0291 |

A partir das Tabelas 16 e 17 pode ser verificado que o balanço de massa global, o qual representa o alinhamento das composições das fases aos pontos de mistura, apresentou um desvio relativo médio de 0,08 % e para cada componente no equilíbrio, os seus desvios relativos médios foram baixos para a maioria dos componentes, variando de 0,03 a 2,05 %, exceto para o ácido oléico comercial que apresentou um desvio relativo médio de 5,03 %. Porém, para este caso, ao calibrar o sistema com as fases contendo uma composição fixa e igual a 5,076 % de ácido oléico comercial no óleo, baseado na curva de solubilidade, forçosamente está se considerando que as fases em equilíbrio terão aproximadamente 5 % de ácidos graxos livres no óleo. A partir da Tabela 15, percebe-se que a porcentagem de ácido oléico comercial no óleo em base livre de solvente é, em média, de 5,22 e 4,72 % para a fase solvente e oleosa, respectivamente.

Ao se calcular o coeficiente de distribuição (K) do ácido oléico comercial, o qual se define pela razão de sua composição nas fases solvente e oleosa em equilíbrio, verificou-se um valor médio de 0,28, o qual é diferente do valor encontrado por Rodrigues (2004) ao estudar o sistema óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol anidro (o qual foi de 1,28). Evidencia-se através do seu trabalho que o valor do coeficiente de distribuição para o ácido graxo é maior do que a unidade, indicando uma maior afinidade deste pela fase solvente. Portanto, mesmo adicionando n-hexano e alterando parcialmente a polaridade do sistema, não se pode concluir que o ácido graxo migre, preferencialmente para a fase solvente, resultando na razão encontrada na quantificação pelo método de calibração utilizando espectroscopia por infravermelho próximo, apresentado neste trabalho. Dessa forma, com base nos resultados apresentados, duas novas células de equilíbrio foram preparadas, e através de metodologia convencional, quantificaram-se as amostras das fases em ácidos graxos livres (item 3.3.2.2); solventes, etanol anidro e n-hexano, através de evaporação em estufa a vácuo

(item 3.3.2.1), e a composição do óleo de farelo de arroz refinado obtida pela diferença das frações mássicas dos compostos já determinados.

A Tabela 18 apresenta a quantificação dos componentes do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (2) + solventes (etanol anidro + n-hexano) (3) a 25 °C obtidas em dois pontos de mistura, bem como os desvios relativos do balanço de massa global.

Tabela 18. Quantificação dos compostos através de metodologias convencionais e desvios relativos médios do balanço de massa global.

| Pontos de Mistura | | | Fase Solvente | | | Fase Oleosa | | | Massa total | Desvio |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|
| 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | experimental | relativo (%) |
| 41,64 | 4,97 | 53,38 | 13,79 | 5,62 | 80,59 | 68,57 | 4,43 | 27,00 | 166,6757 | 0,04 |
| 38,17 | 4,56 | 57,27 | 16,84 | 5,02 | 78,14 | 62,54 | 4,09 | 33,37 | 164,4534 | 0,027 |

Pode-se verificar que os desvios relativos foram baixos para as duas linhas de amarração estudadas e na determinação do coeficiente de distribuição para o ácido oléico comercial observou-se um valor médio de 1,25, semelhante ao valor de 1,28 encontrado por Rodrigues (2004). Ainda, foi encontrado um valor médio de 25,96 % e 6,10 % de ácidos graxos livres, em base livre de solvente, para a fase solvente e oleosa, respectivamente. Assim, ao verificar que o teor de ácido graxo livre nas fases apresentou valores diferentes dos encontrados pela quantificação utilizando espectroscopia por infravermelho próximo, uma nova abordagem para a calibração do equipamento foi realizada a fim de obter quantificações mais próximas às encontradas pelos métodos convencionais para este composto.

Inicialmente, trabalhou-se apenas com a calibração da fase solvente, admitindo para a fase oleosa os mesmos valores preditos pela primeira calibração, pois o valor médio de ácidos graxos livres no óleo em base livre de solvente

encontrado pela metodologia convencional (25,96 %) era significativamente maior do que o valor encontrado pela metodologia utilizando espectroscopia por infravermelho próximo (5,22 %). Baseado na curva de solubilidade do sistema quaternário contendo 5,076 % de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz (ver Figura 12), adotou-se para a calibração da fase solvente no equipamento, valores de 20, 30 e 40 % de ácido graxo em óleo, fazendo com que essa faixa abrangesse toda a composição e ainda se encontrasse próxima aos valores obtidos pelo método convencional. Com isso 40 amostras, 30 para a calibração do equipamento e 10 para a validação dos modelos de predição, foram preparadas por gravimetria para cada composição de ácido graxo em óleo, totalizando 90 padrões de calibração e 30 padrões de validação para a fase solvente.

Assim, procedeu-se com a interpretação dos espectros das fases em equilíbrio com os modelos gerados a partir dessa nova proposta a fim de representar a quantificação dos componentes na fase solvente, mantendo os valores experimentais para a fase oleosa inalterados.

Na Tabela 19, encontram-se os resultados das quantificações dos padrões de validação para o sistema sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

Tabela 19. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | | Fase Oleosa | | | | | Erro global |
|----------------------|---------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | média | (1) | (2) | (3) | (4) | média | |
| R² | 0,9998 | 0,9995 | 0,9986 | 0,9994 | | 0,9997 | 0,9994 | 0,9998 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0,0038 | 0,0046 | 0,0042 | 0,0050 | | 0,0007 | 0,0007 | 0,0014 | 0,0005 | | |
| Erro | 3,87 | 2,00 | 3,37 | 16,57 | 6,45 | 0,34 | 0,67 | 1,32 | 0,34 | 0,67 | 3,56 |

* Desvios RMSECV e erros expressos em %.

Na sequência, a Tabela 20 apresenta os dados do equilíbrio líquido-líquido para este sistema adotando a nova proposta de calibração abrangendo uma maior composição de ácidos graxos livres no óleo. Ainda, nas Figuras 16 e 17 são apresentadas em diagramas tridimensionais as projeções para esse sistema juntamente com os pontos de calibração selecionados a partir da curva de solubilidade.

Tabela 20. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C adotando a nova abordagem de calibração para a fase solvente.

| Cód | Pontos de Mistura | | | | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ |
| AR1 | 47,42 | 50,04 | 0,00 | 2,54 | 8,68 | 88,78 | 0,00 | 2,54 | 78,01 | 18,13 | 0,00 | 3,86 |
| AR2 | 45,60 | 49,96 | 2,00 | 2,44 | 9,62 | 86,80 | 1,15 | 2,43 | 74,57 | 18,77 | 2,96 | 3,70 |
| AR3 | 42,66 | 50,02 | 5,04 | 2,28 | 10,77 | 82,51 | 4,22 | 2,50 | 70,41 | 20,09 | 6,01 | 3,49 |
| AR4 | 41,71 | 50,01 | 6,05 | 2,23 | 11,38 | 80,90 | 5,13 | 2,59 | 68,62 | 20,90 | 7,08 | 3,40 |
| AR5 | 39,85 | 50,05 | 7,97 | 2,13 | 11,44 | 78,88 | 6,76 | 2,92 | 65,67 | 21,74 | 9,33 | 3,26 |
| AR6 | 37,85 | 50,08 | 10,05 | 2,02 | 11,69 | 75,96 | 8,79 | 3,56 | 62,49 | 23,00 | 11,41 | 3,10 |
| AR7 | 36,00 | 50,11 | 11,96 | 1,93 | 13,34 | 72,24 | 10,97 | 3,45 | 58,87 | 25,12 | 13,09 | 2,92 |
| AR8 | 34,03 | 50,20 | 13,95 | 1,82 | 16,37 | 66,39 | 13,38 | 3,86 | 53,12 | 29,33 | 14,92 | 2,63 |

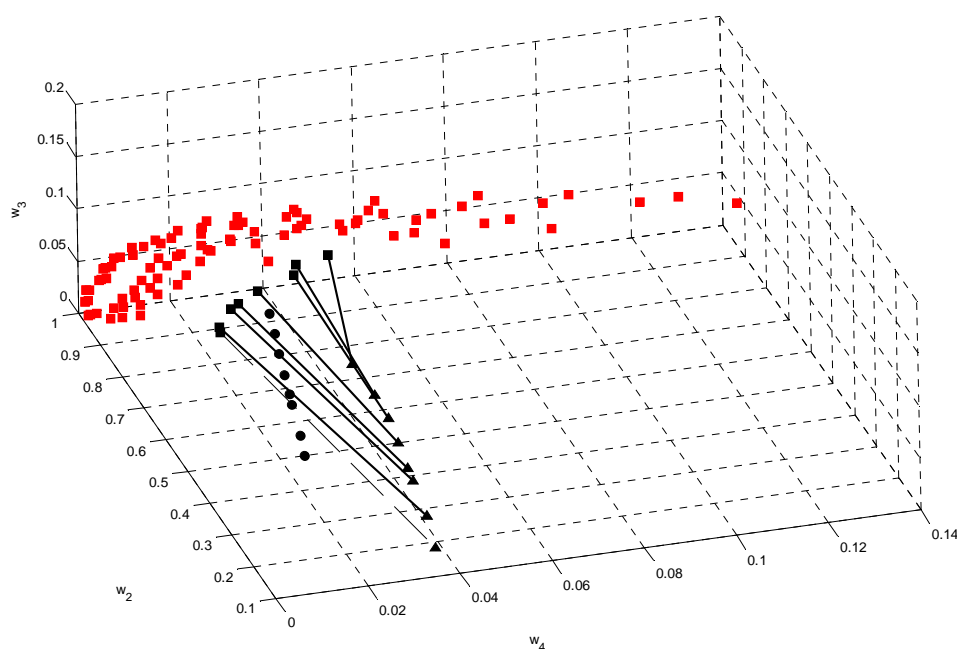


Figura 16. Diagrama tridimensional do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$ °C): (■) padrões de calibração FS; (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

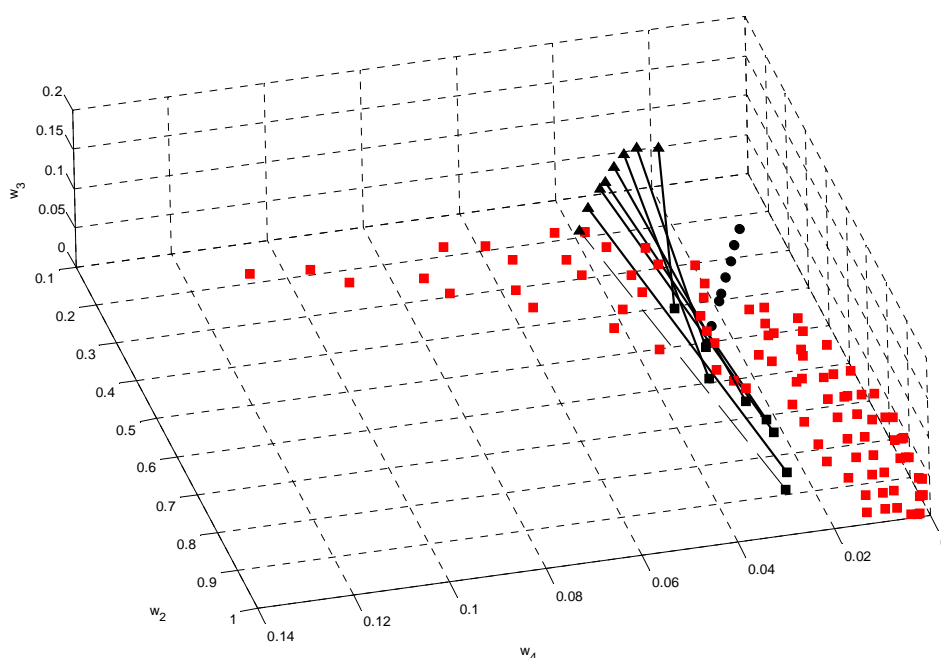


Figura 17. Diagrama tridimensional do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) padrões de calibração FS; (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Com base nas Figuras 16 e 17, nota-se um deslocamento dos valores experimentais preditos da fase solvente, acarretando conseqüentemente no afastamento destes com relação aos pontos de mistura. Aparentemente, constata-se que isso ocorre devido ao fato dos padrões de calibração, escolhidos a partir da curva de solubilidade, forçarem os pontos preditos para a fase solvente a seguirem sua tendência. Ainda, na Figura 18, pela projeção dos dados no plano em função das frações mássicas de ácido graxo e n-hexano das fases, percebe-se que o alinhamento das linhas de amarração entre o ácido oléico comercial e o n-hexano não está satisfatório.

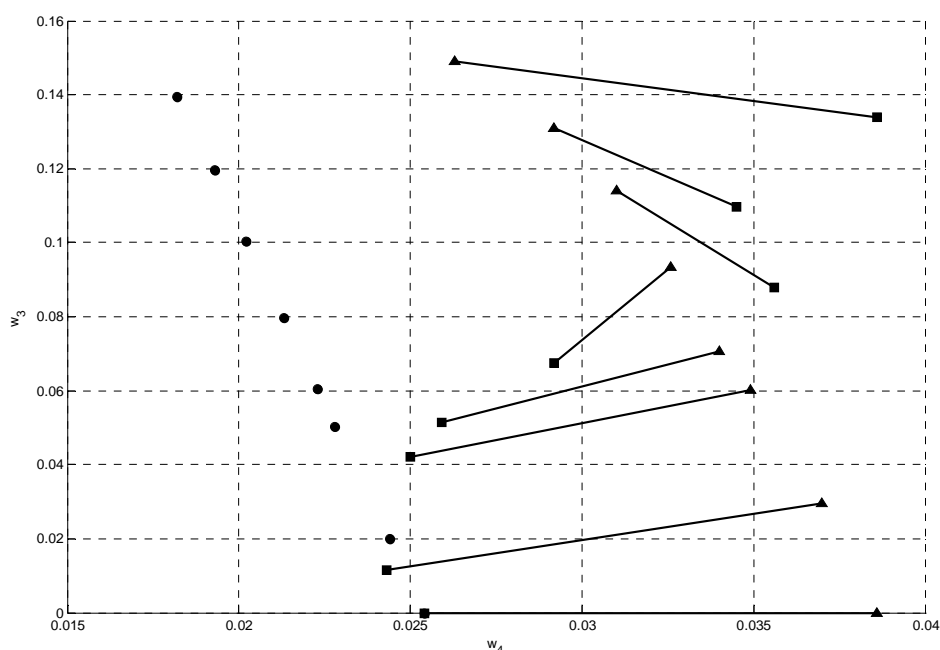


Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido em função dos componentes: ácido oléico comercial (4) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Na Tabela 21, apresentam-se os desvios relativos do balanço de massa global para óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C. Verifica-se, com um desvio relativo médio de 1,02 %, que o alinhamento das linhas de amarração entre os pontos de mistura e das fases não está satisfatório, evidenciado com maior precisão no cálculo do balanço de massa por componente, aonde os desvios relativos médios chegaram a 49,62 % e 3,32 % para o ácido oléico comercial e n-hexano, respectivamente (Tabela 22).

Tabela 21. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS Calculada | Massa FO Calculada | Massa total calculada | Massa total adicionada | Desvio Relativo (%) |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|
| AR1 | 15,994 | 19,830 | 35,8240 | 35,5742 | 0,0702 |
| AR2 | 15,777 | 19,107 | 34,8837 | 34,6017 | 0,8149 |
| AR3 | 21,453 | 23,980 | 45,4329 | 45,0423 | 0,8671 |
| AR4 | 19,357 | 21,193 | 40,5503 | 40,1935 | 0,8876 |
| AR5 | 19,215 | 20,386 | 39,6011 | 39,1734 | 1,0918 |
| AR6 | 17,105 | 17,323 | 34,4277 | 33,9509 | 1,4044 |
| AR7 | 22,904 | 21,612 | 44,5160 | 43,9219 | 1,3526 |
| AR8 | 21,515 | 18,523 | 40,0382 | 39,3850 | 1,6584 |
| | | | | MÉDIA | 1,0184 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 22. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Desvio Relativo (%) | | | | |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Códigos | (1) | (2) | (3) | (4) |
| AR1 | 2,3228 | 2,2725 | 0,0000 | 26,9588 |
| AR2 | 0,1905 | 0,1294 | 7,5737 | 29,0842 |
| AR3 | 3,4652 | 3,5229 | 7,0389 | 38,4226 |
| AR4 | 0,3625 | 0,4043 | 2,9734 | 36,9502 |
| AR5 | 0,1517 | 0,0987 | 2,5554 | 46,8373 |
| AR6 | 0,1978 | 0,1496 | 2,0183 | 66,7686 |
| AR7 | 0,2185 | 0,1618 | 1,6864 | 68,0771 |
| AR8 | 0,2973 | 0,2901 | 2,7191 | 83,8655 |
| Média | 0,9008 | 0,8787 | 3,3207 | 49,6205 |

Com base na nova abordagem de calibração para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C realizada pela escolha dos padrões de calibração através da curva de solubilidade e adicionando ácido oléico comercial em diferentes composições no óleo, verificou-se que o equipamento de espectroscopia por infravermelho próximo mesmo após ter sido calibrado com teores de ácido graxo livre numa faixa de composição próxima aos valores obtidos pela metodologia convencional, não apresentou resultados satisfatórios e precisos na quantificação dos compostos da fase solvente em equilíbrio, principalmente para o ácido oléico comercial. Isso indica que deve-se prestar atenção e cuidados com relação às técnicas utilizadas na calibração do equipamento para a quantificação de componentes em equilíbrio de sistemas multicomponente, pois dependendo da maneira com que esta é realizada, erros na predição podem tornar-se imperceptíveis quando não existem informações complementares sobre o comportamento do sistema.

Após essa constatação, uma nova forma de calibração do espectrômetro de infravermelho próximo para o sistema quaternário foi testada, porém desta vez o ponto referencial da escolha dos padrões de calibração e validação não foi a curva de solubilidade, mas a curva binodal do diagrama de equilíbrio líquido-líquido ternário do sistema óleo de farelo de arroz + etanol anidro + n-hexano a 25 °C (Figura 9).

Partindo da informação que o teor de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz era de 5,076 % e tendo adicionado massas aproximadamente iguais de óleo + ácido oléico comercial e de solvente (etanol anidro + n-hexano), pode-se verificar que a porcentagem mássica de ácido oléico no ponto de mistura variou de 1,77 a 2,54 % (ver Tabela 15). Assim, considerando-se que o ácido oléico comercial tende preferencialmente para a fase solvente e admitindo um coeficiente de distribuição de 1,3 semelhante aos encontrados nas quantificações através de

metodologia convencionai e por Rodrigues (2004), constatou-se que o teor aproximado de ácido graxo livre na fase solvente e oleosa estaria compreendido entre 2,0 a 2,87 % e 1,53 a 2,20 %, respectivamente.

Com base nisso, para esse novo teste selecionaram-se 10 amostras de calibração com porcentagens de ácido oléico comercial igual a 2,0, 2,5 e 3,0 % para a fase solvente e de 1,0, 1,5 e 2,0 % para a fase oleosa, totalizando 30 padrões de calibração em cada fase. Os padrões de validação foram distribuídos aleatoriamente em toda a faixa de composição dos componentes, num total de 10 amostras por fase, com o objetivo de avaliar a capacidade de interpolação dos valores de todos os componentes envolvidos, principalmente o ácido graxo livre, através da metodologia usando espectroscopia por infravermelho próximo. A Tabela 23 apresenta os resultados dos modelos construídos para a fase solvente e oleosa bem como o baixo desvio global encontrado na predição dos padrões de validação do sistema, onde ressalta-se que estes apresentaram valores menores com relação à proposta de calibração anterior (Tabela 19).

Na Tabela 24, são apresentados os dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C adotando a proposta da escolha dos padrões de calibração e validação através da curva binodal do sistema ternário óleo de farelo de arroz + etanol anidro + n-hexano a 25 °C. A Figura 19 apresenta o comportamento do equilíbrio de fases em projeção tridimensional em função do ácido oléico comercial (4) + etanol anidro (2) e n-hexano (3). Ainda, ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) e n-hexano (3) são apresentados em projeção bidimensional na Figura 20.

Tabela 23. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | | Fase Oleosa | | | | | Erro global |
|----------------|---------------|--------|--------|--------|------------|-------------|--------|--------|--------|------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | média | (1) | (2) | (3) | (4) | média | |
| R ² | 0,9978 | 0,9997 | 0,9991 | 0,9469 | | 0,9997 | 0,9995 | 0,9998 | 0,9998 | | |
| RMSECV | 0,0021 | 0,0012 | 0,0007 | 0,0012 | | 0,0013 | 0,0006 | 0,0004 | 0,0016 | | |
| Erro | 1,36 | 0,14 | 0,81 | 6,18 | 2,1 | 0,41 | 0,56 | 3,10 | 4,34 | 2,1 | 2,1 |

* Desvios RMSECV e erros expressos em %.

Tabela 24. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C com a escolha dos padrões de calibração e validação a partir da curva binodal do sistema ternário.

| Cód | Pontos de mistura | | | | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ |
| AR1 | 47,43 | 50,04 | 0,00 | 2,54 | 7,40 | 88,90 | 0,00 | 3,70 | 80,53 | 17,81 | 0,00 | 1,66 |
| AR2 | 45,60 | 49,95 | 2,00 | 2,44 | 8,43 | 85,88 | 1,83 | 3,86 | 77,75 | 18,75 | 2,18 | 1,32 |
| AR3 | 42,66 | 50,02 | 5,04 | 2,28 | 10,04 | 81,69 | 4,55 | 3,72 | 73,40 | 20,08 | 5,12 | 1,40 |
| AR4 | 41,71 | 50,01 | 6,05 | 2,23 | 10,58 | 80,12 | 5,58 | 3,72 | 71,42 | 20,97 | 6,28 | 1,33 |
| AR5 | 39,85 | 50,05 | 7,97 | 2,13 | 11,87 | 77,65 | 7,47 | 3,02 | 68,93 | 21,84 | 8,17 | 1,06 |
| AR6 | 37,85 | 50,08 | 10,05 | 2,02 | 13,23 | 74,57 | 9,29 | 2,91 | 65,83 | 23,07 | 9,99 | 1,12 |
| AR7 | 36,00 | 50,11 | 11,96 | 1,93 | 14,28 | 71,71 | 11,33 | 2,68 | 61,60 | 25,05 | 12,01 | 1,34 |
| AR8 | 34,03 | 50,21 | 13,95 | 1,82 | 18,57 | 65,26 | 13,54 | 2,63 | 55,08 | 29,32 | 14,29 | 1,32 |

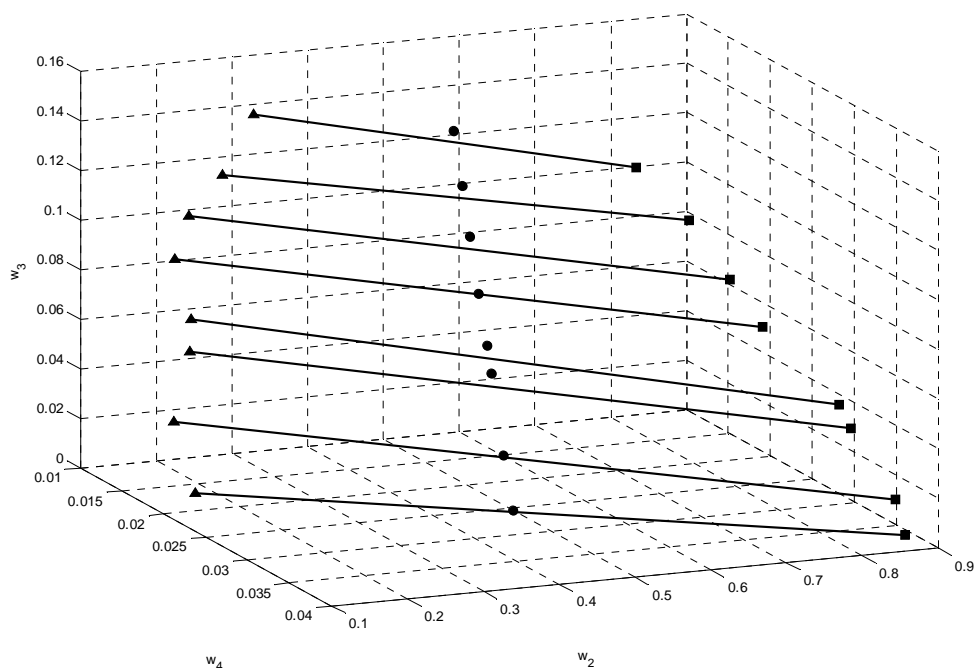


Figura 19. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

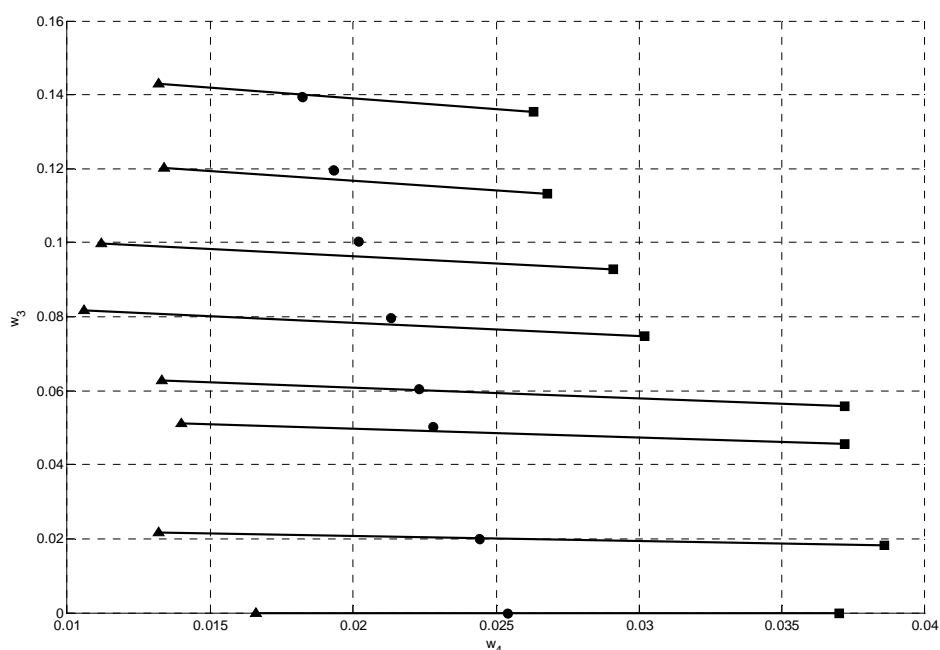


Figura 20. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Ao representar este sistema quaternário em função do óleo de farelo de arroz (1), etanol anidro (2) e n-hexano (3) e pela projeção no plano em função dos componentes óleo de farelo de arroz e etanol anidro, percebe-se que os resultados estão satisfatórios de acordo com o bom alinhamento das linhas de amarração (Figuras 21 e 22).

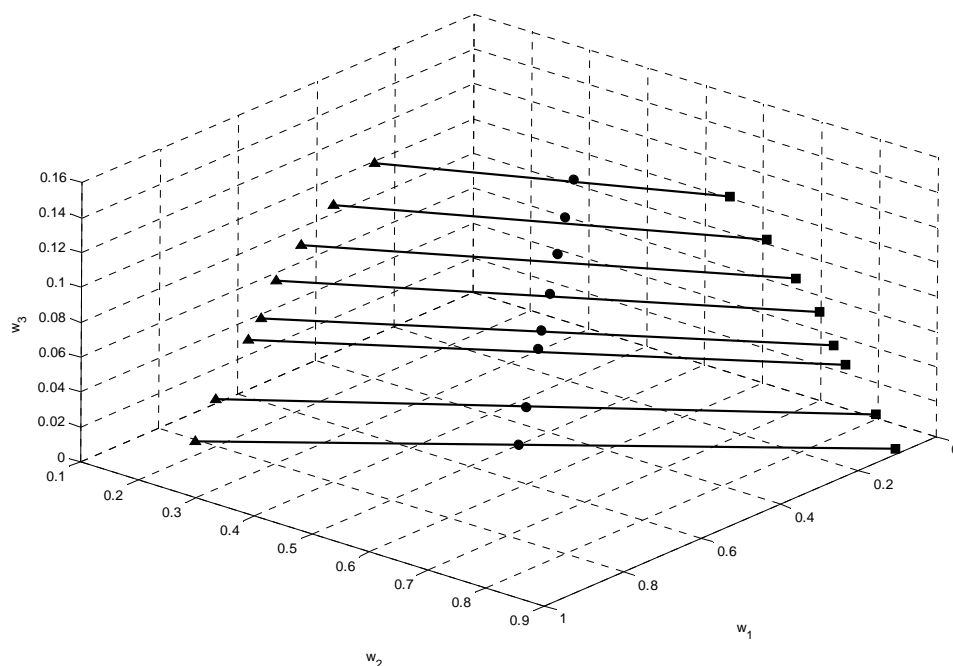


Figura 21. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) à 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

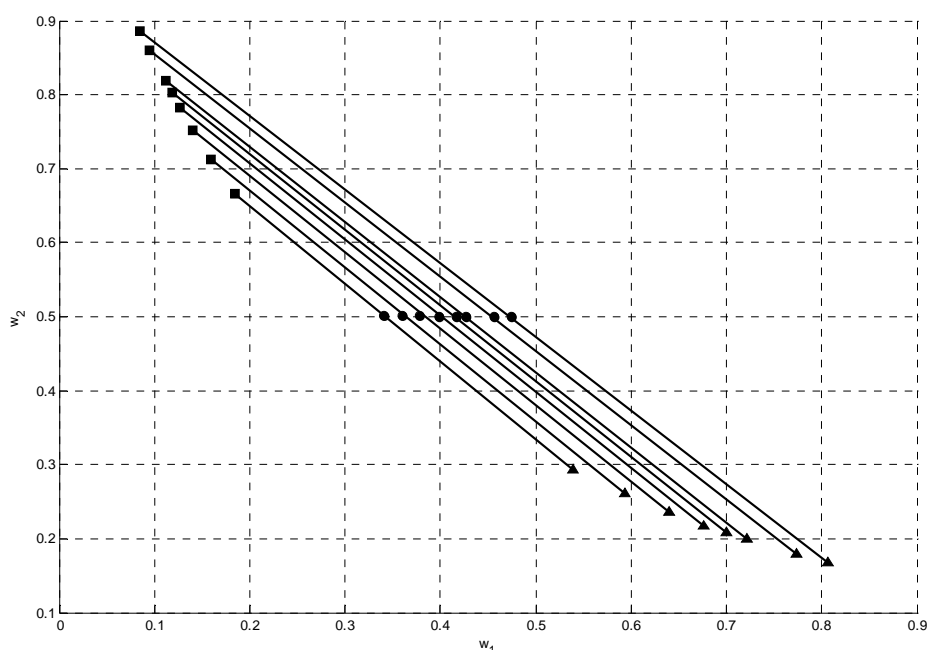


Figura 22. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (4) (5,076 % de ácido em óleo) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

A Tabela 25 apresenta os resultados dos desvios relativos do cálculo do balanço de massa global do sistema quaternário óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C, adotando esta nova proposta da escolha dos padrões de calibração e validação. Ainda, na sequência são mostrados os desvios relativos dos balanços de massa por componente (ver Tabela 26).

Tabela 25. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS calculada | Massa FO calculada | Massa total calculada | Massa total adicionada | Desvio relativo (%) |
|---------|--------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| AR1 | 16,1209 | 19,4689 | 35,5898 | 35,5742 | 0,0437 |
| AR2 | 16,0773 | 18,5510 | 34,6283 | 34,6017 | 0,0768 |
| AR3 | 21,8782 | 23,1914 | 45,0696 | 45,0423 | 0,0606 |
| AR4 | 19,7087 | 20,5532 | 40,2619 | 40,1935 | 0,1702 |
| AR5 | 19,8510 | 19,2378 | 39,0887 | 39,1734 | 0,2161 |
| AR6 | 17,8865 | 15,9532 | 33,8396 | 33,9509 | 0,3277 |
| AR7 | 23,6527 | 20,2192 | 43,8719 | 43,9219 | 0,1139 |
| AR8 | 22,8207 | 16,6461 | 39,4668 | 39,3850 | 0,2076 |
| | | | | MÉDIA | 0,1521 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 26. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Desvio Relativo Médio (%) | | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Códigos | (1) | (2) | (3) | (4) |
| AR1 | 2,2426 | 2,2452 | 0,0000 | 0,4636 |
| AR2 | 0,1063 | 0,1108 | 0,7340 | 2,5130 |
| AR3 | 3,5957 | 3,5703 | 0,3331 | 14,6161 |
| AR4 | 0,4794 | 0,4530 | 1,2141 | 12,7202 |
| AR5 | 0,0404 | 0,0340 | 2,1482 | 3,6646 |
| AR6 | 0,1403 | 0,0933 | 4,5957 | 1,6897 |
| AR7 | 0,1290 | 0,0765 | 2,7851 | 6,9810 |
| AR8 | 0,0286 | 0,0016 | 0,4274 | 14,1957 |
| Média | 0,8453 | 0,8231 | 1,5297 | 7,1055 |

De acordo com os diagramas de fase e com os resultados apresentados para o balanço de massa global, verificou-se que o alinhamento das linhas de amarração entre as composições das fases oleosa e solvente aos pontos de misturas está satisfatório, apresentando desvio relativo médio de 0,15 %. Pelas informações pertinentes a cada componente, constatou-se que tanto para o etanol anidro e para o óleo de farelo de arroz, que apresentaram desvios relativos médios próximos, quanto para o n-hexano, que obteve 1,53 %, suas representações nas fases estão satisfatórias em se tratando de um sistema quaternário complexo como este.

Como apresentado na Tabela 24, percebe-se, entretanto, que a composição de ácido oléico comercial em ambas as fases em equilíbrio é muito baixa. Isso faz com que pequenas oscilações nesses valores de fração mássica acarretem em desvios relativos maiores, como o valor encontrado de 7,10 % em seu balanço de massa. Porém, pode-se considerar que com este valor, o erro da predição deste componente nas fases solvente e oleosa torna-se baixo, sendo em média na ordem de 0,0023 e 0,0009 em fração mássica, respectivamente.

Como o ácido oléico comercial apresentou desvios relativos médios superiores aos demais componentes em equilíbrio, uma nova etapa foi acrescentada a este trabalho a fim de minimizar os desvios de balanço de massa encontrados até o momento para este componente e para o sistema como um todo. Desta forma, como os valores das composições preditas para o ácido oléico comercial são muito baixos em ambas as fases, tornou-se importante essa avaliação para auxiliar na escolha dos modelos que representassem o sistema com o menor erro possível em componentes de menores composições.

Inicialmente a escolha do modelo de predição para cada componente é realizada através do menor erro, o qual é obtido através da comparação entre o valor obtido por gravimetria para os padrões de validação (valor real) e o predito pelos diversos modelos gerados pelo PLS_Toolbox. Para esta nova proposta,

foram selecionados os 10 primeiros modelos de predição obtidos para o ácido oléico comercial na fase solvente e oleosa e realizada uma combinação aos pares para ambos, ou seja, o valor da composição predita pelo modelo “2” da FS foi combinado com a composições predita pelo modelo “2” da FO e assim sucessivamente. Ambos os valores medidos para o ácido graxo foram acrescidos aos já existentes para os demais componentes em equilíbrio e por fim foi realizado o balanço de massa global e por componentes para todas essas combinações. Cabe ressaltar que somente o comportamento de predição do ácido oléico comercial foi estudado neste sistema pois os demais componentes apresentaram valores constantes em seus desvios de balanço de massa.

A Tabela 27 apresenta os resultados do RMSECV, erros bem como os desvios relativos global e por componente para cada combinação de modelo na FS e FO.

TABELA 27 – Desvios global e por componente obtidos para as combinações dos modelos de predição para o ácido oléico comercial em ambas as fases solvente e oleosa.

| Combinação Modelos FS : FO | FS | | FO | | COMPONENTES | | | | |
|----------------------------------|------------------------|---------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Ácido | | Ácido | | Óleo | Ácido | Etanol | Hexano | Global |
| | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | | | | | |
| 2 | 4,33x10 ⁻³ | 11,0730 | 2,91e ⁻³ | 10,0521 | 0,8444 | 10,3690 | 0,8256 | 1,5261 | 0,3244 |
| 3 | 4,13 x10 ⁻³ | 12,0823 | 2,51e ⁻³ | 21,4417 | 0,8463 | 10,8630 | 0,8306 | 1,5223 | 0,3592 |
| 4 | 2,76 x10 ⁻³ | 27,4007 | 2,34e ⁻³ | 24,1940 | 0,8444 | 19,2976 | 0,8347 | 1,5196 | 0,5573 |
| 5 | 1,87 x10 ⁻³ | 13,1649 | 1,17e ⁻³ | 9,5910 | 0,8475 | 16,2484 | 0,8281 | 1,5233 | 0,4318 |
| 6 | 1,45 x10 ⁻³ | 7,0925 | 9,54x10 ⁻⁴ | 10,3182 | 0,8382 | 14,6162 | 0,8208 | 1,5402 | 0,2133 |
| 7 | 1,50x10 ⁻³ | 7,7970 | 1,04x10 ⁻³ | 6,9879 | 0,8360 | 16,7938 | 0,8212 | 1,5418 | 0,2122 |
| 8 | 1,41x10 ⁻³ | 7,4571 | 1,08x10 ⁻³ | 5,2995 | 0,8348 | 20,9984 | 0,8190 | 1,5445 | 0,2757 |
| 9 | 1,32x10 ⁻³ | 6,9917 | 1,04x10 ⁻³ | 5,2882 | 0,8466 | 7,9743 | 0,8270 | 1,5271 | 0,2219 |
| 10 | 1,23x10 ⁻³ | 6,4868 | 1,06x10 ⁻³ | 5,1867 | 0,8456 | 9,6315 | 0,8231 | 1,5307 | 0,2000 |
| 11 | 1,12 x10 ⁻³ | 6,1795 | 1,04 x10 ⁻³ | 4,3433 | 0,8453 | 7,1055 | 0,8231 | 1,5297 | 0,1521 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa. RMSECV e erros expressos em %.

Pode ser visto na Tabela 27 que para este sistema em específico, o modelo com os menores desvios nos balanços de massa, global e para o ácido oléico comercial, foi o que apresentou os menores erros nas predições dos padrões usados na validação para escolha dos modelos. Ainda, constata-se que pelo RMSECV não podem ser obtidas informações pertinentes à escolha de tais modelos, pois sua variação é muito baixa em todos os casos avaliados.

Dessa forma, verificou-se que essa alternativa de realizar combinações entre as predições para os componentes que apresentarem menores composições torna-se válida ao passo que viabiliza uma possível otimização dos resultados fornecidos pelo espectrômetro de infravermelho próximo e, conseqüentemente, auxiliar na obtenção dos melhores resultados caracterizados por menores desvios nos balanços de massa global e por componente.

4.7 - Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Ácido Oléico Comercial 7,98 % + Etanol Anidro + n-Hexano à 25 °C

Uma vez obtidos melhores resultados na quantificação das amostras das fases em equilíbrio para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C em função da calibração do espectrômetro de infravermelho próximo baseada na curva binodal do sistema ternário óleo de farelo de arroz + etanol anidro + n-hexano a 25 °C, adotou-se essa proposta para realizar a calibração dos sistemas seguintes deste trabalho. Desta forma, o coeficiente de distribuição utilizado para o ácido oléico comercial permaneceu igual a 1,3, já que pela Tabela 18 foi constatado um valor próximo a este quando realizada a quantificação dos compostos em equilíbrio através de metodologia convencional.

Com a informação de que o teor de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz era de 7,98 % e obtendo frações mássicas no ponto de mistura que variaram

de 0,0397 a 0,0403, verificou-se que seu teor nas fases solvente e oleosa estaria compreendido entre 0,0448 a 0,0455 e 0,0345 a 0,0350, respectivamente. De posse de tais dados, foram selecionadas 10 amostras de calibração com porcentagens de ácido oléico comercial iguais a 2,0, 2,75 e 3,5 % para a fase oleosa e de 3,0, 3,75 e 4,5 % para a fase solvente, totalizando 30 padrões de calibração em cada fase. Já para a escolha dos padrões de validação, foram selecionados aleatoriamente 10 amostras por fase em toda a faixa de composição dos componentes.

Como o n-hexano também é um dos componentes que apresentou baixas composições juntamente com o ácido oléico comercial, optou-se por incluí-lo nas combinações entre os modelos de predição. Porém, torna-se inviável realizar todos os balanços de massa, global e por componentes para todas as combinações preditas pelos 10 modelos para cada componente em cada fase. Assim, manteve-se o critério da escolha dos modelos com menores erros de predição dos padrões de validação para o óleo de farelo de arroz refinado e etanol anidro (componentes que para todos os casos os modelos de predição apresentaram baixos valores de erros e RMSECV) e, em contrapartida, selecionaram-se preliminarmente os modelos com menores erros de predição para o ácido oléico comercial e o n-hexano em ambas as fases. Uma vez obtidos os resultados, verificavam-se se os desvios de balanço de massa global e por componente estavam satisfatórios ou se era necessário adicionar mais algum modelo e incluí-lo também nas combinações a fim de minimizar os desvios nesses componentes. Tais combinações estão apresentadas em Anexo a este trabalho (ver Tabela A.2).

A Tabela 28 apresenta os resultados dos modelos construídos para a fase oleosa e solvente bem como o desvio global encontrado na predição dos padrões de validação do sistema.

Tabela 28. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | | Fase Oleosa | | | | Erro | |
|----------------------|---------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | média | (1) | (2) | (3) | (4) | média | global |
| R² | 0,9931 | 0,9990 | 0,9994 | 0,9998 | | 0,9992 | 0,9995 | 0,9996 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0,028 | 0,0044 | 0,0020 | 0,0010 | | 0,0009 | 0,0006 | 0,0005 | 0,0008 | | |
| Erro | 3,61 | 0,32 | 3,13 | 4,98 | 3,01 | 0,29 | 0,40 | 1,03 | 5,29 | 1,75 | 2,38 |

A Tabela 29 apresenta os dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C obtidos através da minimização dos desvios relativos do balanço de massa global e por componente (ver Anexos).

Na seqüência, são apresentados os diagramas tridimensionais em função dos componentes: ácido oléico comercial, etanol anidro e n-hexano (Figura 23) e em função de óleo de farelo de arroz, etanol anidro e n-hexano (Figura 24).

Tabela 29. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Cód | Pontos de Mistura | | | | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ |
| AR1 | 46,01 | 50,03 | 0,00 | 3,97 | 9,38 | 86,26 | 0,00 | 4,37 | 74,90 | 21,45 | 0,00 | 3,65 |
| AR2 | 46,01 | 48,55 | 1,46 | 3,98 | 10,67 | 83,42 | 1,40 | 4,51 | 72,18 | 22,31 | 1,89 | 3,62 |
| AR3 | 46,00 | 46,61 | 3,40 | 4,00 | 12,06 | 80,42 | 3,00 | 4,53 | 68,91 | 23,62 | 3,77 | 3,70 |
| AR4 | 46,00 | 42,91 | 7,06 | 4,03 | 16,73 | 71,94 | 6,75 | 4,57 | 60,10 | 28,51 | 7,66 | 3,73 |

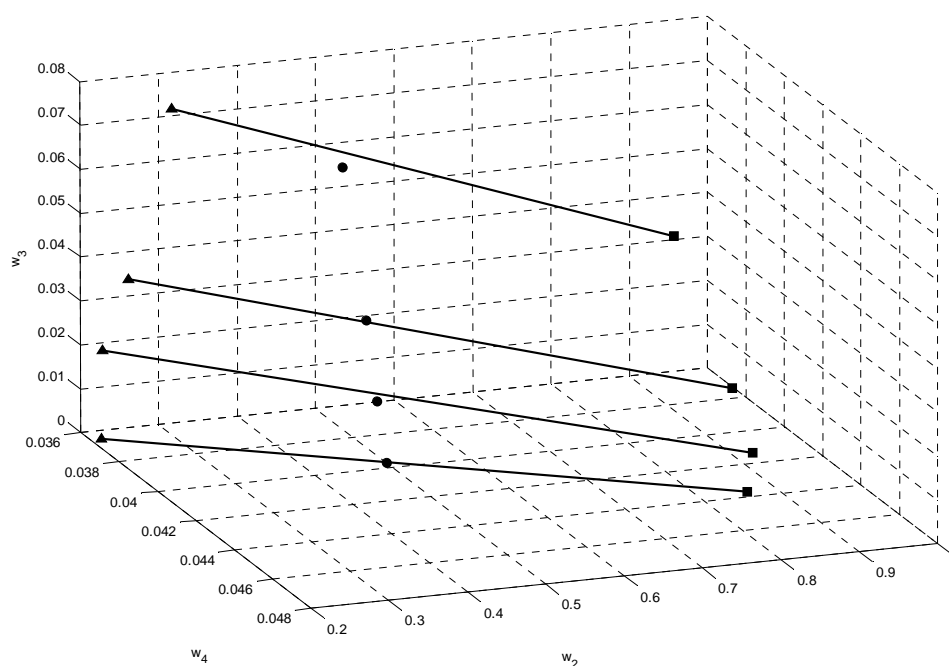


Figura 23. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

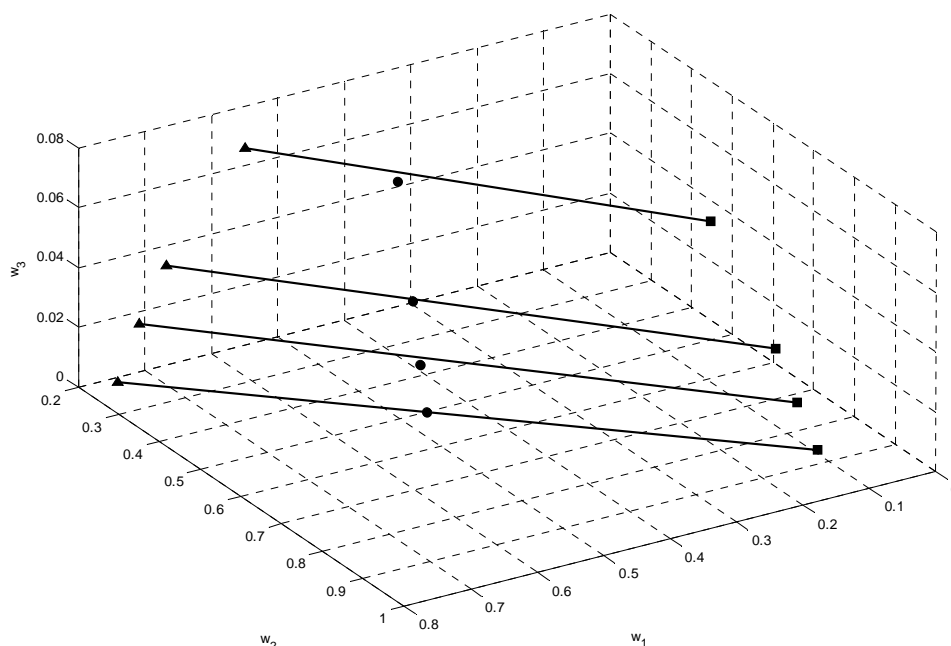


Figura 24. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (\blacktriangle) Fase Oleosa; (\blacksquare) Fase Solvente; (\bullet) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Pelos diagramas de equilíbrio líquido-líquido do sistema acima, percebe-se um bom alinhamento das linhas de amarração tanto na representação dos componentes com frações mássicas menores quanto os que se apresentam em maiores composições no equilíbrio. Ainda, foi encontrado um desvio do balanço de massa global de 0,15 %, e para os outros compostos, os desvios também foram muito baixos. Cabe ressaltar que para o n-hexano, o desvio obtido de 5,48 % apresentou-se acima do valor encontrado para o sistema contendo 5,076 % de ácido em óleo, porém seu erro na predição dos valores no equilíbrio encontram-se na ordem de 0,0007 e 0,001 para a fase solvente e oleosa, respectivamente. Para o ácido oléico comercial, encontrou-se um desvio relativo médio de 0,55 %, o menor obtido até o momento para os sistemas estudados, evidenciando a boa

representatividade deste composto no equilíbrio e obtendo erros de predição na ordem de 0,0002 para ambas as fases, expresso em fração mássica.

As Tabelas 30 e 31 apresentam, respectivamente, os resultados citados acima referentes aos desvios do balanço de massa global e por componente para o sistema respectivamente para óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

Tabela 30. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS calculada | Massa FO calculada | Massa total calculada | Massa total adicionada | Desvio relativo (%) |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| AR1 | 15,6453 | 19,8351 | 35,4804 | 35,4809 | 0,0014 |
| AR2 | 16,7076 | 22,3843 | 39,0919 | 38,9950 | 0,2485 |
| AR3 | 16,1692 | 23,8672 | 40,0364 | 39,9984 | 0,0951 |
| AR4 | 13,1845 | 26,9389 | 40,1234 | 40,0241 | 0,2482 |
| | | | | MÉDIA | 0,1483 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 31. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Desvio Relativo Médio (%) | | | |
|---------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) |
| AR1 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0000 | 0,039 |
| AR2 | 0,0132 | 0,0098 | 15,6246 | 0,7985 |
| AR3 | 0,0092 | 0,0085 | 1,8594 | 1,0027 |
| AR4 | 0,0624 | 0,0509 | 4,4422 | 0,3744 |
| Média | 0,0212 | 0,0173 | 5,4815 | 0,5537 |

4.8 - Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Ácido Oléico Comercial 10,65 % + Etanol Anidro + n-Hexano à 25 °C

Para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C novamente foi realizado o cálculo do teor aproximado de ácido graxo livre nas fases, partindo-se do conhecimento das frações mássicas do ácido oléico comercial no ponto de mistura, para a posteriori, proceder a escolha do teor de ácidos graxos livres usada para a calibração das fases solvente e oleosa, respectivamente.

Neste caso, o teor de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz foi de 10,65 % e as frações mássicas no ponto de mistura variaram de 0,0435 a 0,0536, resultando numa faixa com teor de ácido graxo livre de 0,0491 a 0,0605 para a fase solvente e de 0,0378 a 0,0466 para a fase oleosa admitindo um coeficiente de distribuição igual a 1,3 para o ácido oléico. Para a calibração deste sistema no espectrômetro de infravermelho próximo foram escolhidas 10 amostras com três composições de ácido graxo livre, sendo que estas ficaram compreendidas entre

4,5 a 6,5 % para a fase solvente e 3,5 a 5,5 % para a fase oleosa. Outras 20 amostras (10 para cada fase) foram selecionadas aleatoriamente entre as faixas propostas para validar os modelos de predição.

De acordo com a proposta de escolha dos modelos de predição apresentada anteriormente, as combinações entre os modelos de predição do ácido oléico comercial e n-hexano estão apresentadas em Anexo (ver Tabela A.3) e os resultados dos modelos construídos e admitidos para cada fase são apresentados na Tabela 32. Ainda, cabe ressaltar que dentre todos os modelos de predição obtidos nos sistemas em estudo, estes apresentaram-se com maiores erros, atingindo um erro global de 3,27 %.

Tabela 32. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | | Fase Oleosa | | | | | Erro global |
|----------------------|---------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | média | (1) | (2) | (3) | (4) | média | |
| R² | 0,9588 | 0,9900 | 0,9977 | 0,9998 | | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0.0010 | 0.0002 | 0.0019 | 0.0008 | | 0.0012 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0008 | | |
| Erro | 9,02 | 0,62 | 6,95 | 3,32 | 4,98 | 0,56 | 0,78 | 0,82 | 4,08 | 1,56 | 3,27 |

A Tabela 33 apresenta os dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C obtidos através da minimização dos desvios relativos do balanço de massa global e por componente (ver Anexos). Na sequência, são apresentados os diagramas tridimensionais em função dos componentes: ácido oléico comercial, etanol anidro e n-hexano (Figura 25) e em função de óleo de farelo de arroz, etanol anidro e n-hexano (Figura 26).

Tabela 33. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Cód | Pontos de Mistura | | | | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ |
| AR1 | 44,98 | 49,66 | 0,00 | 5,36 | 8,48 | 85,30 | 0,00 | 6,22 | 73,47 | 22,10 | 0,00 | 4,42 |
| AR2 | 43,48 | 49,88 | 1,45 | 5,18 | 9,16 | 83,23 | 1,51 | 6,11 | 70,95 | 23,01 | 1,77 | 4,28 |
| AR3 | 41,65 | 49,98 | 3,41 | 4,96 | 11,92 | 78,96 | 2,91 | 6,21 | 67,66 | 24,48 | 3,60 | 4,26 |
| AR4 | 39,80 | 50,10 | 5,36 | 4,74 | 12,06 | 77,02 | 5,49 | 5,42 | 64,42 | 25,65 | 5,87 | 4,06 |
| AR5 | 38,18 | 50,17 | 7,10 | 4,55 | 15,19 | 73,04 | 6,74 | 5,03 | 61,69 | 26,95 | 7,66 | 3,70 |
| AR6 | 36,51 | 50,07 | 9,07 | 4,35 | 14,94 | 71,24 | 8,95 | 4,88 | 56,81 | 29,60 | 9,81 | 3,78 |

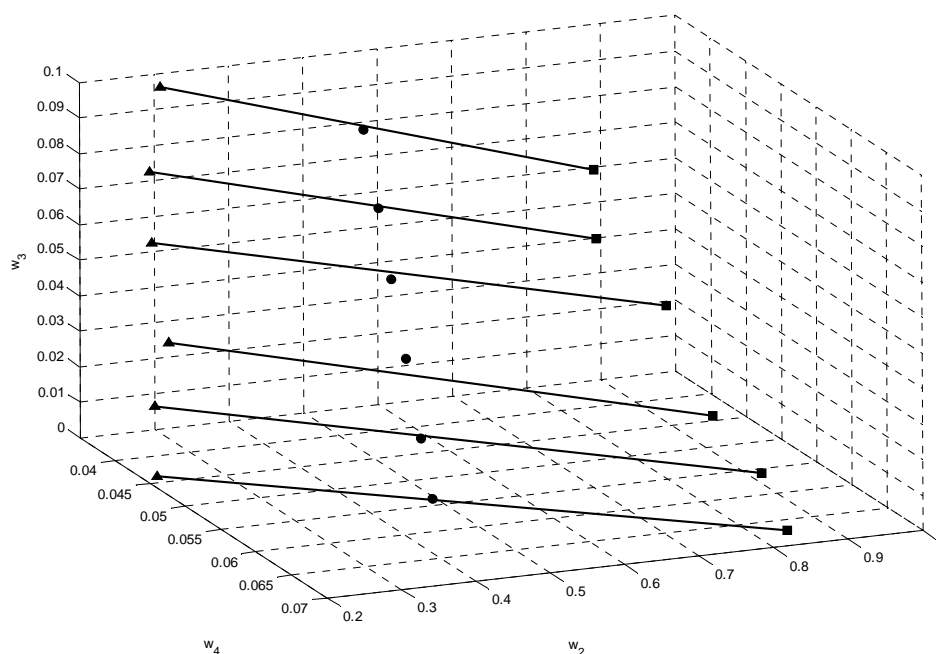


Figura 25. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

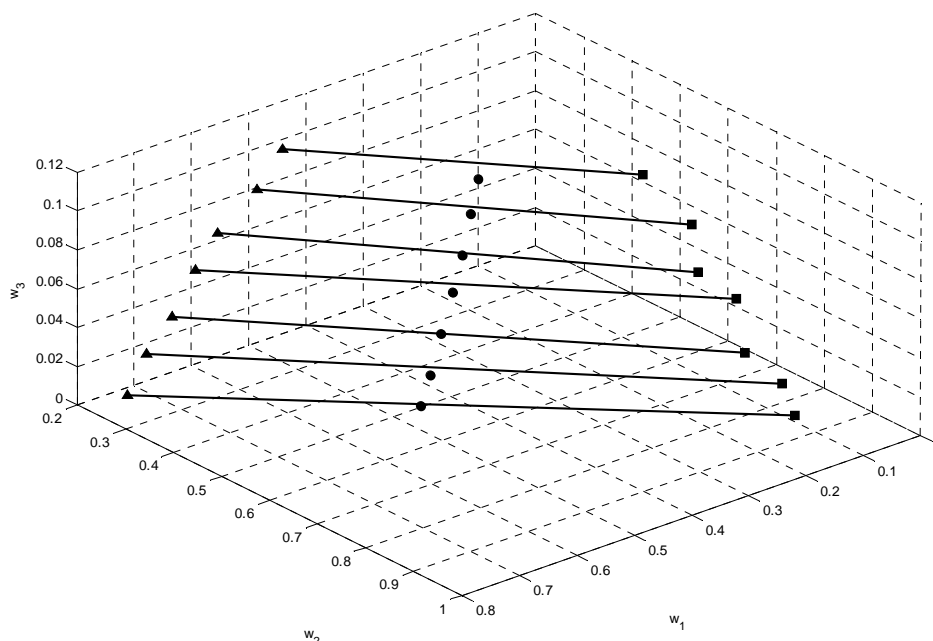


Figura 26. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Como pode ser visto, constata-se pequenas alterações visuais entre as diferentes formas de apresentação dos componentes, devido ao fato de que no primeiro diagrama tridimensional está representado o componente com menor percentagem mássica no equilíbrio, fazendo com que pequenas alterações nos valores das suas composições causem a impressão de que os resultados não estão satisfatórios. Já pelo segundo diagrama tridimensional, onde as frações mássicas dos componentes majoritários são expressas, percebe-se o bom alinhamento das linhas de amarração e a qualidade dos dados experimentais obtidos, o que também pode ser confirmado pelo balanço de massa global das linhas de amarração que apresentou um desvio de 0,16 % (ver Tabela 34). Na

seqüência, na Tabela 35, são apresentados os desvios do balanço de massa dos componentes envolvidos no equilíbrio de fases.

Tabela 34. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS calculada | Massa FO calculada | Massa total calculada | Massa total adicionada | Desvio relativo (%) |
|---------|--------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| AR1 | 72,9450 | 93,8486 | 166,7936 | 167,0300 | 0,1415 |
| AR2 | 14,9974 | 18,6763 | 33,6736 | 33,6338 | 0,1184 |
| AR3 | 77,9308 | 88,8583 | 166,7891 | 166,6757 | 0,0680 |
| AR4 | 16,4136 | 18,3079 | 34,7214 | 34,6257 | 0,2765 |
| AR5 | 82,9448 | 81,3572 | 164,3020 | 164,4534 | 0,0921 |
| AR6 | 16,6863 | 17,5119 | 34,1982 | 34,1136 | 0,2479 |
| | | | | MÉDIA | 0,1574 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 35. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Desvio Relativo Médio (%) | | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Códigos | (1) | (2) | (3) | (4) |
| AR1 | 0,0139 | 0,0221 | 0,0000 | 2,9612 |
| AR2 | 0,0017 | 0,0054 | 13,9394 | 1,6534 |
| AR3 | 0,0054 | 0,0228 | 3,7387 | 4,2102 |
| AR4 | 0,0556 | 0,0384 | 6,4721 | 0,6136 |
| AR5 | 0,0051 | 0,0099 | 1,2054 | 3,9709 |
| AR6 | 0,1121 | 0,0666 | 3,8300 | 0,5761 |
| Média | 0,0323 | 0,0275 | 4,8643 | 2,3309 |

Pela Tabela 35 constataram-se baixos desvios dos componentes em equilíbrio, principalmente uma diminuição significativa no desvio relativo médio do ácido oléico comercial em relação ao sistema com teor de 5,076 % de ácido graxo. O valor encontrado apresenta-se superior ao obtido para o sistema contendo 7,98 % de ácido graxo livre no óleo, porém com este desvio os erros de predição das composições do ácido graxo em ambas as fases, solvente e oleosa, são na ordem de 0,001 expressos em fração mássica, resultando num valor significativamente baixo em se tratando de um sistema quaternário complexo como este onde várias etapas experimentais (preparo das amostras dos padrões de calibração e validação, de células de equilíbrio por gravimetria e posterior leitura dos espectros) estão envolvidas até que se obtenha o resultado final.

Ainda, essa diminuição do desvio relativo do ácido graxo pode se dar ao fato de o equipamento responsável pela leitura e interpretação dos espectros das amostras em equilíbrio e posterior quantificação das mesmas ser suscetível a maiores erros quando tais amostras apresentarem componentes com composições muito baixas ou próximas ao “plait point”. Ainda, esse comportamento também pode ser evidenciado nas extremidades dos modelos de predição, tanto para a fase oleosa quanto para a fase solvente, quer dizer, supondo que a composição em fração mássica de n-hexano se encontre numa faixa compreendida entre 0,00 a 0,20, os maiores erros na predição estarão compreendidos próximos a estes limites.

Com relação aos demais componentes envolvidos no equilíbrio onde também foram encontrados baixos desvios médios, fica evidenciada a boa qualidade dos dados experimentais, pois mesmo para o n-hexano com 4,86 % de desvios relativo médio, seu erro na predição nas fases solvente e oleosa apresentou-se na ordem de 0,0007 a 0,0008 expressos em fração mássica, respectivamente.

4.9 - Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Ácido Oléico Comercial 15,09 % + Etanol Anidro + n-Hexano à 25 °C

Para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C novamente procedeu-se com o cálculo do teor de ácidos graxos livres nas fases solvente e oleosa para estabelecer as faixas de calibração do espectrômetro de infravermelho próximo. Pela Tabela 37, percebe-se que as composições de ácido graxo livre no ponto de mistura variam de 0,0674 a 0,0755, e neste caso, o teor aproximado de ácido graxo na fase solvente e oleosa estaria compreendido entre 0,0761 a 0,0853 e 0,0586 a 0,0656, respectivamente. Desta forma, foram novamente preparados 10 padrões de calibração com três teores de ácido graxo em composições de 0,070 a 0,085 para a fase solvente e de 0,050 a 0,065 para a fase oleosa, totalizando 30 padrões de calibração para cada fase. Os 20 padrões de validação, 10 para cada fase, foram distribuídos aleatoriamente em todas as faixas de composições dos compostos.

Na Tabela 36 são apresentados os resultados dos modelos construídos e admitidos para a fase solvente e oleosa de acordo com a proposta de escolha dos modelos já apresentada (ver Tabela A.4). Ainda, estão incluídos os desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

Tabela 36. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| | Fase Solvente | | | | | Fase Oleosa | | | | Erro | |
|----------------|---------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | média | (1) | (2) | (3) | (4) | média | global |
| R ² | 0,9964 | 0,9997 | 0,9995 | 0,9998 | | 0,9989 | 0,9989 | 0,9997 | 0,9997 | | |
| RMSECV | 0.0078 | 0.0070 | 0.0013 | 0.0011 | | 0.0014 | 0.0011 | 0.0007 | 0.0009 | | |
| Erro | 2,17 | 0,19 | 5,02 | 2,14 | 2,38 | 0,36 | 0,53 | 0,99 | 3,02 | 1,22 | 1,80 |

Em comparação ao sistema anterior, pode-se verificar uma diminuição considerável dos erros de predição para todos os componentes da fase solvente e uma boa média entre os desvios para a fase oleosa, ocasionando em um desvio global de 1,80 %. Constata-se que em todos os casos para os sistemas quaternários, o erro global dos desvios da quantificação dos padrões de validação em comparação aos sistemas ternários são maiores do que a unidade, evidenciando a complexidade dos mesmos bem como a sensibilidade na leitura e interpretação dos espectros pelo espectrômetro de infravermelho próximo na medida em que também se aumenta o número de componentes no sistema. Porém, os valores obtidos do erro médio modelagem / predição (RMSECV) na previsão dos padrões de validação apresentaram-se na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} em todos os casos, além do coeficiente de determinação (R^2) apresentar-se muito próximo a unidade caracterizando a boa qualidade dos modelos gerados para a predição dos dados de equilíbrio.

A Tabela 37 apresenta os valores da quantificação do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C. Em seguida, é apresentado na Figura 27 o diagrama tridimensional em função dos componentes ácido oléico comercial, etanol anidro e n-hexano. Na sequência, apresentam-se os componentes óleo de farelo de arroz, etanol anidro e n-hexano na Figura 28.

Tabela 37. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Cód | Pontos de Mistura | | | | Fase Solvente | | | | Fase Oleosa | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ | 100w ₁ | 100w ₂ | 100w ₃ | 100w ₄ |
| AR1 | 42,46 | 49,99 | 0,00 | 7,55 | 15,93 | 75,27 | 0,00 | 8,79 | 69,64 | 23,88 | 0,00 | 6,48 |
| AR2 | 41,22 | 50,00 | 1,45 | 7,33 | 17,44 | 72,41 | 1,61 | 8,54 | 64,26 | 27,74 | 1,67 | 6,32 |
| AR3 | 39,60 | 49,97 | 3,40 | 7,04 | 19,82 | 68,38 | 3,40 | 8,40 | 60,75 | 29,42 | 3,71 | 6,12 |
| AR4 | 37,91 | 49,99 | 5,36 | 6,74 | 22,97 | 63,76 | 5,08 | 8,19 | 54,99 | 33,23 | 5,74 | 6,04 |

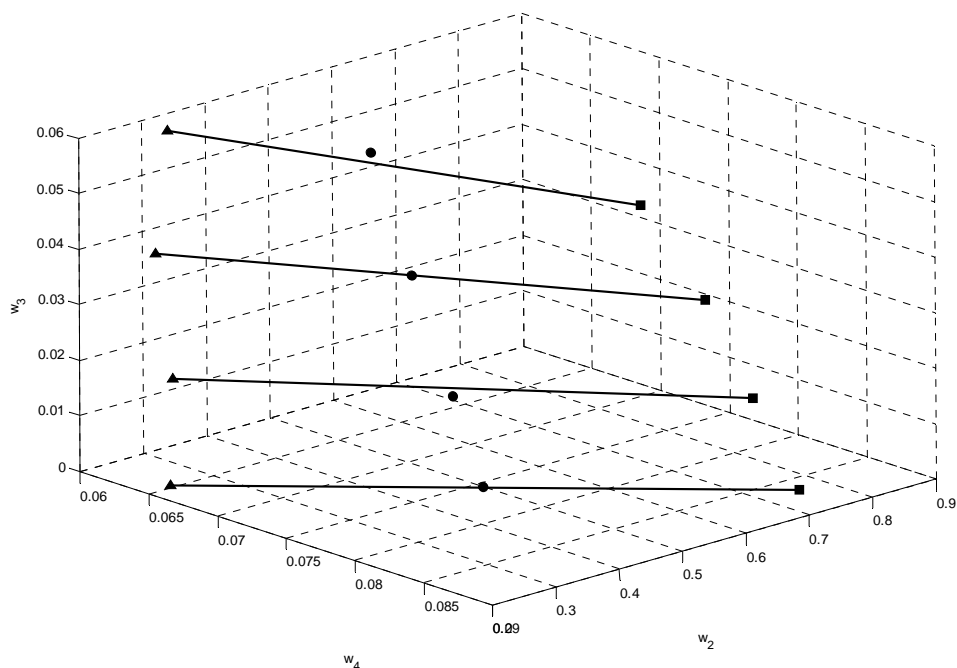


Figura 27. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (▲) Fase Oleosa; (■) Fase Solvente; (●) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

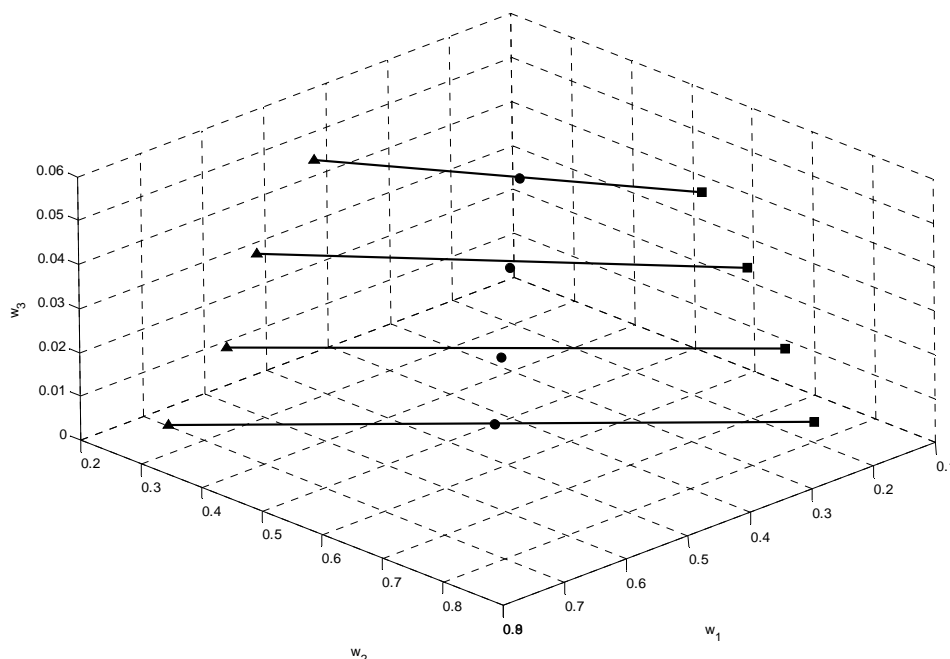


Figura 28. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (\blacktriangle) Fase Oleosa; (\blacksquare) Fase Solvente; (\bullet) Pontos de mistura; (—) linhas de amarração.

Pelas figuras acima, constata-se a qualidade dos dados experimentais evidenciadas pelo bom alinhamento das linhas de amarração que une as composições em equilíbrio das fases ao ponto de mistura e pelo balanço de massa global, no qual obteve-se um desvio de 0,31 % (ver Tabela 38). Já no balanço de massa realizado para cada componente em equilíbrio, verificou-se que o desvio encontrado para o ácido oléico comercial de 3,62 % (ver Tabela 39) está superior ao obtido no sistema anterior, o qual foi de 2,33 %. Verificou-se também que nestes dois casos onde ocorreu um aumento da composição de ácido graxo livre no óleo, os desvios de balanço de massa diminuíram e, para este sistema, o erro da predição deste componente em ambas as fases foi em média de 0,002 em fração mássica.

Para os outros componentes, os valores dos desvios também foram baixos e muito próximos comparativamente ao sistema anterior, confirmando a boa qualidade dos dados gerados por esta metodologia. Ainda, o componente n-hexano apresentou-se com maiores desvios, porém este valor pode ser considerado perfeitamente aceitável, uma vez que os erros nos valores das quantificações das fases solvente e oleosa ficaram na ordem de 0,002 expressos em fração mássica.

Tabela 38. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Códigos | Massa FS calculada | Massa FO calculada | Massa total calculada | Massa total adicionada | Desvio relativo (%) |
|---------|--------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| AR1 | 20,6121 | 20,0458 | 40,6579 | 40,6206 | 0,0919 |
| AR2 | 18,8197 | 19,2200 | 38,0397 | 37,9328 | 0,2818 |
| AR3 | 18,8311 | 17,2992 | 36,1303 | 35,9841 | 0,4063 |
| AR4 | 23,8573 | 20,3561 | 44,2134 | 44,0100 | 0,4622 |
| | | | | MÉDIA | 0,3105 |

* Desvios calculados em módulo; FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 39. Desvios no balanço de massa por componente das fases para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

| Desvio Relativo Médio (%) | | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Códigos | (1) | (2) | (3) | (4) |
| AR1 | 0,0148 | 0,0231 | 0,0000 | 1,4528 |
| AR2 | 0,0227 | 0,0298 | 13,6516 | 1,4756 |
| AR3 | 0,0545 | 0,0776 | 4,9519 | 4,2387 |
| AR4 | 0,0634 | 0,1178 | 0,9543 | 7,327 |
| Média | 0,0388 | 0,0621 | 4,8894 | 3,6235 |

As Figuras 29 e 30 apresentam em diagramas comparativos tri e bidimensional todos os sistemas quaternários estudados neste trabalho. As representações na cor preta referem-se ao sistema contendo 5,076 % de ácido oléico comercial; a cor azul e vermelho representam o sistema quaternário contendo 7,98 % e 10,65, respectivamente e, por fim, a cor verde representando o sistema contendo 15,09 % de ácido oléico comercial em óleo de farelo de arroz.

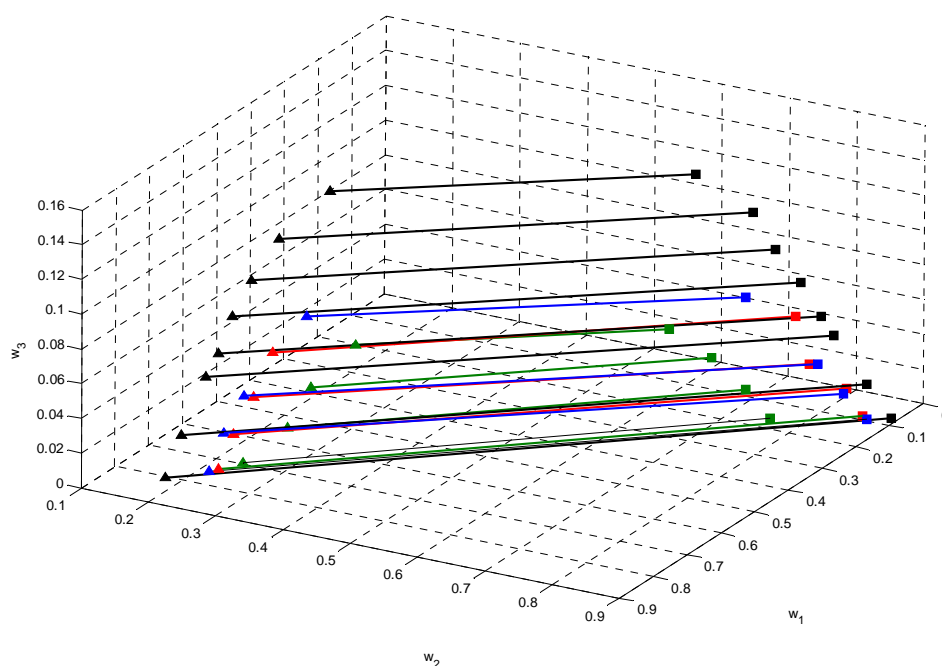


Figura 29. Diagrama comparativo tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: 5,076 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲); 7,98 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲); 10,65 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲); 15,09 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲).

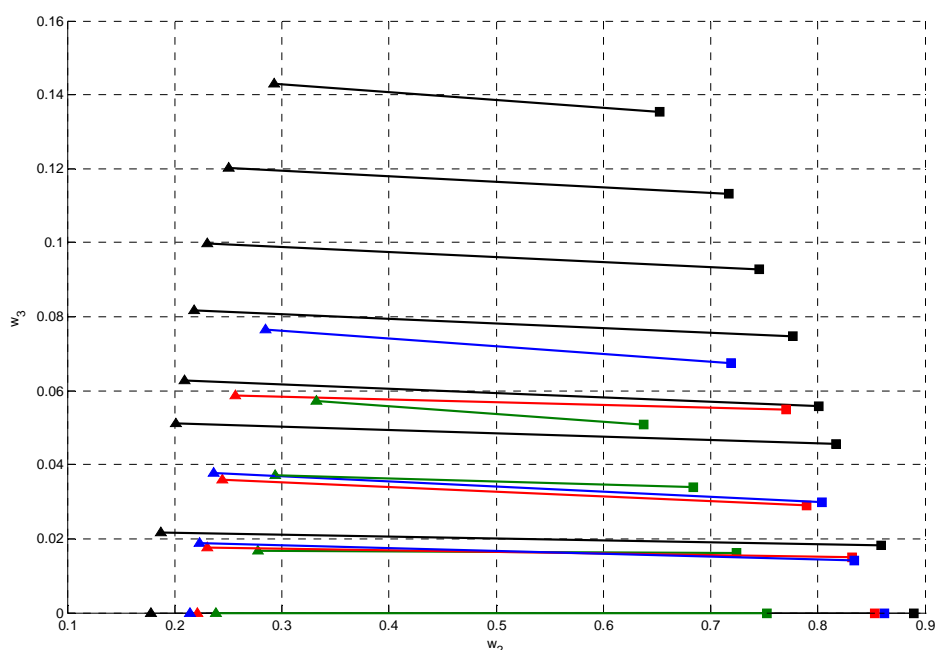


Figura 30. Diagrama comparativo bidimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: 5,076 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲); 7,98 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲); 10,65 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲); 15,09 % de ácido em óleo (FO: ■ ; FA: ▲).

Através das figuras acima pode-se verificar com clareza as regiões de separação entre todos os teores de ácidos graxos estudados. Para os limites extremos de acidez (5,076 e 15,09 %) verifica-se uma diferença pronunciada nas suas regiões bifásicas, enquanto que para os teores intermediários estudados (7,98 e 10,65 %) as diferenças observadas foram baixas, tornando as curvas de separação muito próximas.

Em geral, constata-se se que à medida em que aumenta-se o teor de ácido graxo livre no óleo de farelo de arroz ocorre um aumento da solubilidade do

sistema, evidenciada pela diminuição da região bifásica e observada pelos valores da linha de base em ambos os sistemas.

Ainda, realizou-se adicionalmente uma análise comparativa dos desvios relativos no balanço de massa global e por componente entre os sistemas apresentados nesse trabalho e seis sistemas ternários reportados por Lanza et al. (2008) e Rodrigues (2004), onde no primeiro também foi utilizada a espectrometria por infravermelho próximo e no segundo utilizou-se a metodologia convencional para a quantificação da massa das fases. Os sistemas reportados por Lanza et al. (2008) foram: óleo de algodão neutro + etanol anidro + n-hexano; óleo de milho refinado + etanol anidro + n-hexano; óleo de canola refinado + etanol anidro + n-hexano; óleo de soja refinado + etanol anidro + n-hexano e por Rodrigues (2004) foram: óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro e óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro + água a 25 °C. A Tabela 40 apresenta os resultados dos desvios global e por componente para todos os sistemas obtidos pelos autores citados acima.

Tabela 40. Desvios no balanço de massa global das linhas de amarração e por componente a 25 °C para os sistemas obtidos por Lanza et al. (2008) e Rodrigues (2004).

| Desvio Relativo Médio (%) | | | | | | | |
|---------------------------|--------------|---------------|----------|--------------|--------|--------|--------|
| | Componente | | | | | | Global |
| | Óleo vegetal | Etanol anidro | n-hexano | Ácido Oléico | Água | | |
| Sistema | Algodão | 0,0510 | 0,0351 | 2,6104 | --- | --- | 0,1450 |
| | Milho | 0,0267 | 0,0163 | 0,9074 | --- | --- | 0,0488 |
| | Canola | 0,0732 | 0,0461 | 2,2825 | --- | --- | 0,1370 |
| | Soja | 0,0852 | 0,0507 | 3,2065 | --- | --- | 0,1600 |
| | Arroz | 0,0211 | 0,0307 | --- | 3,0299 | | 0,1206 |
| | Arroz | 0,0143 | 0,0218 | --- | 4,7573 | 5,5720 | 0,1993 |

Pela tabela acima, percebe-se que os desvios encontrados nesse trabalho em comparação aos obtidos por ambos os autores são muito próximos e semelhantes em se tratando dos componentes óleo vegetal e etanol anidro. Para o n-hexano, em todos os casos verificou-se um desvio maior em relação aos outros componentes tanto neste trabalho quanto nos obtidos na literatura. Ainda, por ser este um componente muito volátil, a manipulação/realização dos experimentos, pode contribuir para que ocorra um aumento no valor do seu desvio. Porém, ressalta-se que mesmo com os valores encontrados, os erros na quantificação da massa das fases é na ordem de 0,001 a 0,005 expresso em fração mássica na FS e FO para todos os sistemas em geral. Nos resultados obtidos por Rodrigues (2004), os desvios nas quantificações dos componentes óleo vegetal e etanol anidro são semelhantes aos demais sistemas. Já para o componente ácido oléico comercial, verificou-se valores na ordem de 3 %, semelhantes aos encontrados para este componente nos sistemas quaternários estudados nesse trabalho. Percebe-se, ainda, que quando se trata de um componente em menores composições, como por exemplo a água adicionada no sistema reportado por Rodrigues (2004) e o ácido oléico comercial presente nos sistemas estudados nesse trabalho, pequenas variações na quantificação da sua composição causam desvios relativos maiores quando comparados, na mesma ordem de grandeza, aos desvios relativos dos componentes majoritários.

Em síntese, verificou-se que a metodologia de espectroscopia por infravermelho próximo utilizada na quantificação dos componentes em equilíbrio apresentou bons resultados e desvios semelhantes aos encontrados nos demais trabalhos. Porém, para usufruir do potencial de aplicação do espectrômetro de infravermelho próximo em análises quantitativas de equilíbrio de fases, torna-se necessário a adequada escolha dos padrões de calibração e validação.

4.10 – RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da modelagem termodinâmica para o sistema ternário à 25 e 40 °C e quaternários a 25 °C medidos anteriormente. O modelo NRTL foi utilizado para correlacionar esses dados experimentais devido a sua similaridade a outros sistemas que também foram modelados pelo modelo NRTL e apresentaram baixos desvios (como nos trabalhos de Lanza et al., 2008 e Batista et al., 1999). Na Tabela 41 apresentam-se os valores dos parâmetros de interação do modelo NRTL para os conjuntos binários presentes nos sistemas contendo óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (4) a 25 °C. Ainda, determinaram-se os parâmetros binários do sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) na isoterma de 40 °C.

Tabela 41. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 25 °C.

| Par ij | A_{ij} (K) | A_{ji} (K) | α_{ij} |
|------------------|--------------|--------------|---------------|
| 1 2 ^a | 873,64 | 1416,8 | 0,49874 |
| 1 3 | -428,37 | 252,90 | 0,57808 |
| 1 4 ^a | -290,55 | -165,70 | 0,49968 |
| 2 3 ^b | 473,16 | 99,522 | 0,36793 |
| 2 4 ^a | -170,55 | 4800,0 | 0,22957 |
| 3 4 | 208,25 | -528,57 | 0,70000 |

^a Parâmetros obtidos de Rodrigues (2004);
^b Parâmetros obtidos de Lanza et al. (2008);

Tabela 42. Parâmetros NRTL ajustados para o sistema ternário óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C.

| Par ij | A_{ij} (K) | A_{ji} (K) | α_{ij} |
|----------|--------------|--------------|---------------|
| 1 2 | 265,88 | 1317,1 | 0,60632 |
| 1 3 | -391,87 | 524,59 | 0,54742 |
| 2 3 | 558,73 | 75,969 | 0,52346 |

Os parâmetros entre óleo de farelo de arroz refinado (1) - ácido oléico comercial (4) - etanol anidro (2) à 25 °C foram retirados de Rodrigues (2004) e os parâmetros de interação entre n-hexano (3) - etanol anidro (2) foram obtidos de Lanza *et al.* (2008). Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases para todos os sistemas estudados são mostrados na Tabela 43.

Tabela 43. Desvios médios nas composições das fases para os sistemas estudados a 25 °C e 40 °C.

| Sistema | Δw (%) |
|---|----------------|
| Óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C | 0,6955 |
| Óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C | 0,2559 |
| Óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (2) a 25 °C | 0,8417 |
| Óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (2) a 25 °C | 1,4512 |
| Óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (2) a 25 °C | 1,6096 |
| Óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (2) a 25 °C | 1,0602 |
| Desvio Global | 1,0582 |

* Desvio global obtido somente para os sistemas a 25 °C.

4.10.1 – Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C

As Figuras 31 e 32 apresentam em diagramas tri e bidimensional, respectivamente, os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas utilizando o modelo NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

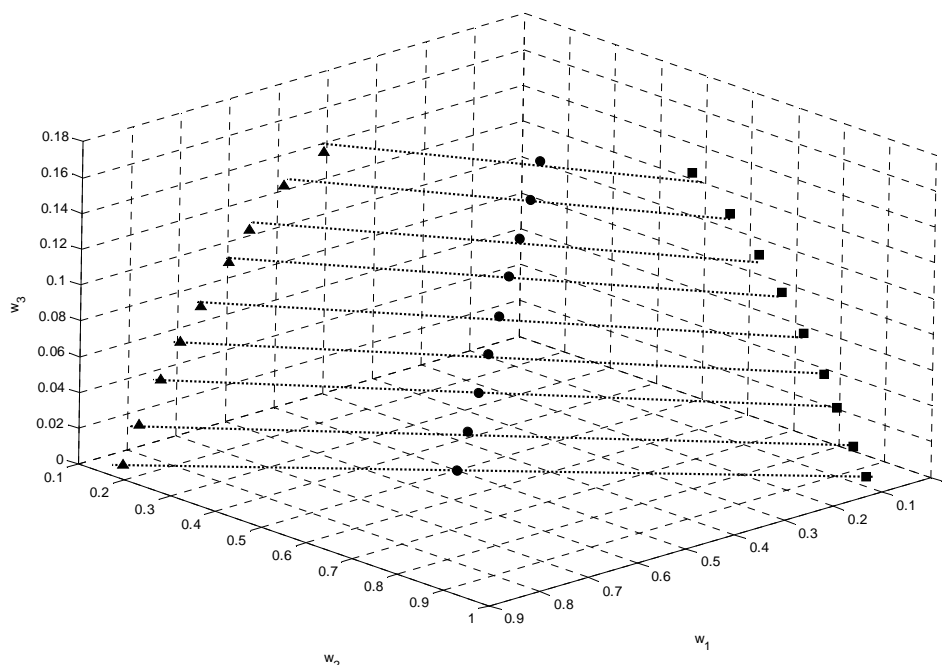


Figura 31. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental - FA ; (▲) experimental - FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

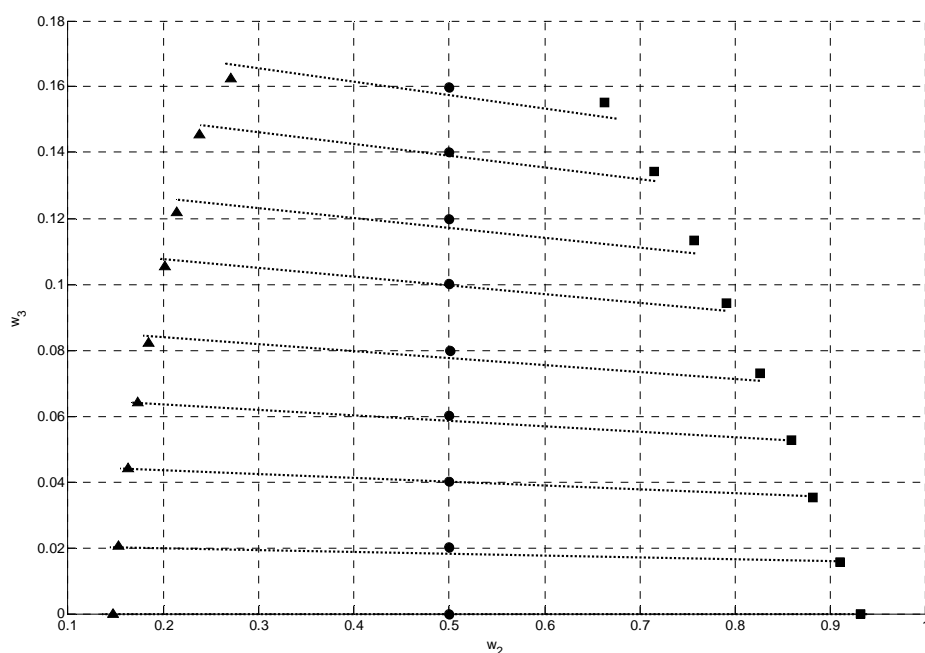


Figura 32. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

De acordo com as Figuras 30 e 31 verifica-se que o modelo termodinâmico NRTL foi capaz de descrever com precisão as composições das fases, como pode ser confirmado pelo baixo desvio encontrado (0,69 %), apresentado na Tabela 43. O erro de balanço de massa das fases para este sistema, avaliado de acordo com o procedimento sugerido por Marcilla et al. (1995) foi de 0,10 %, um valor que indica a boa qualidade dos dados experimentais.

4.10.2 – Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C

Os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas pelo modelo NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C são apresentadas novamente em diagramas tri e bidimensionais nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

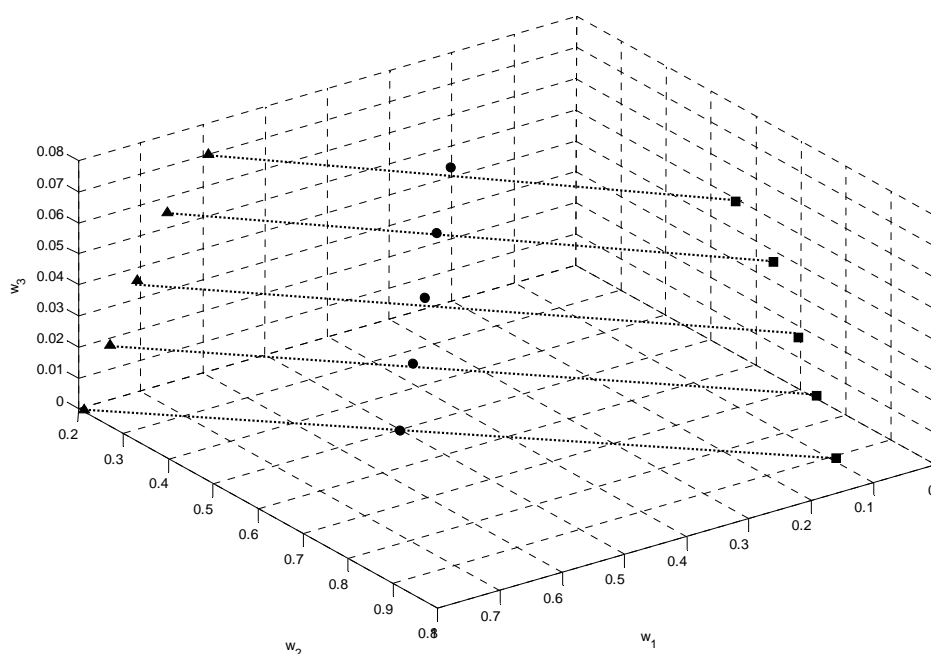


Figura 33. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

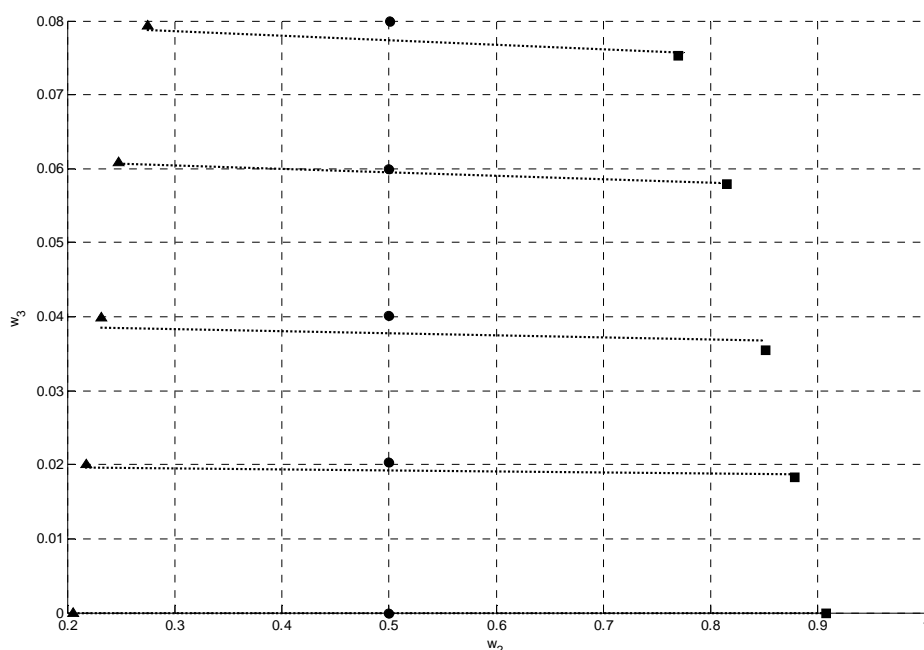


Figura 34. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

Para este sistema ternário, verificou-se um baixo desvio relativo de 0,26 % indicando que o modelo NRTL novamente foi capaz de descrever com precisão as composições das fases. Ainda, a boa qualidade dos dados experimentais pode ser evidenciada através do balanço de massa das linhas de amarração, o qual foi 0,11 %.

4.10.3 – Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C

As Figura 35 e 36 apresentam os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas utilizando o modelo NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C.

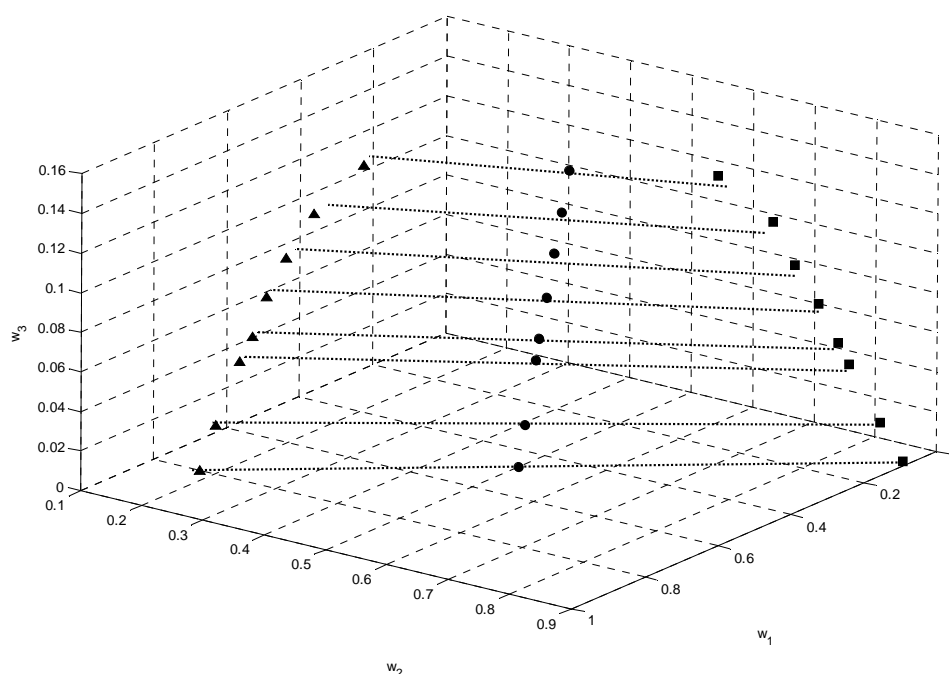


Figura 35. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

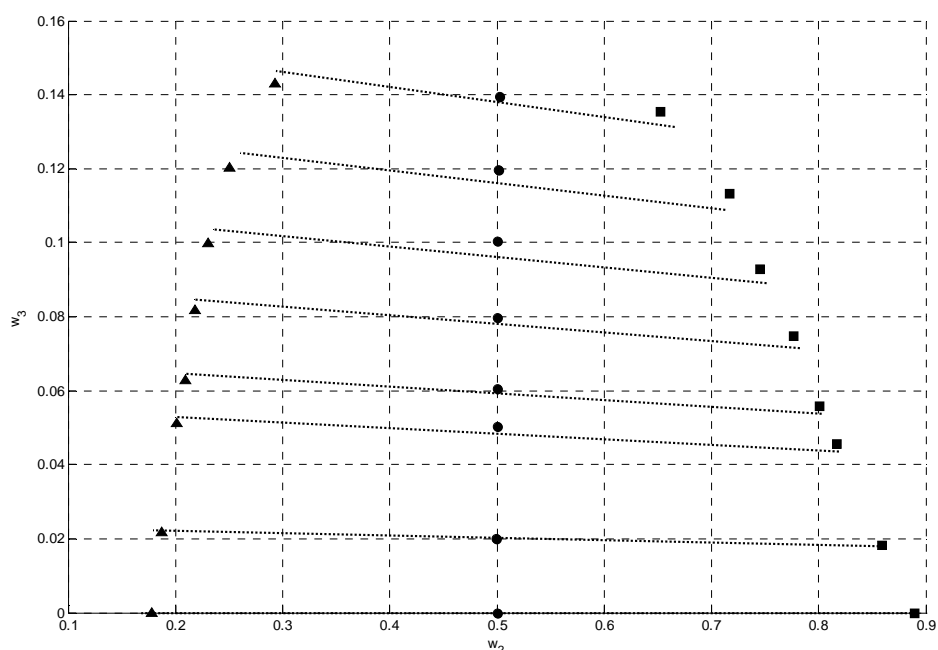


Figura 36. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

Como pode ser visto nas figuras acima e pela Tabela 43, pôde-se obter uma boa descrição na predição das fases pelo modelo NRTL, a qual foi de 0,84 %. Pelo balanço de massa global das linhas de amarração, verificou-se um desvio relativo médio de 0,15 % que representa a boa qualidade dos dados experimentais.

4.10.4 – Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C

As Figuras 37 e 38 apresentam os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas utilizando o modelo NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C. Para esse sistema verificou-se um aumento no desvio médio que foi de 1,45 %. Ainda, o desvio para o balanço de massa global das linhas de amarração foi de 0,14 %, entretanto mesmo com esse desvio encontrado na modelagem termodinâmica, a correlação e os dados experimentais obtidos podem ser considerados satisfatórios, o que pode ser visualizado nas figuras abaixo.

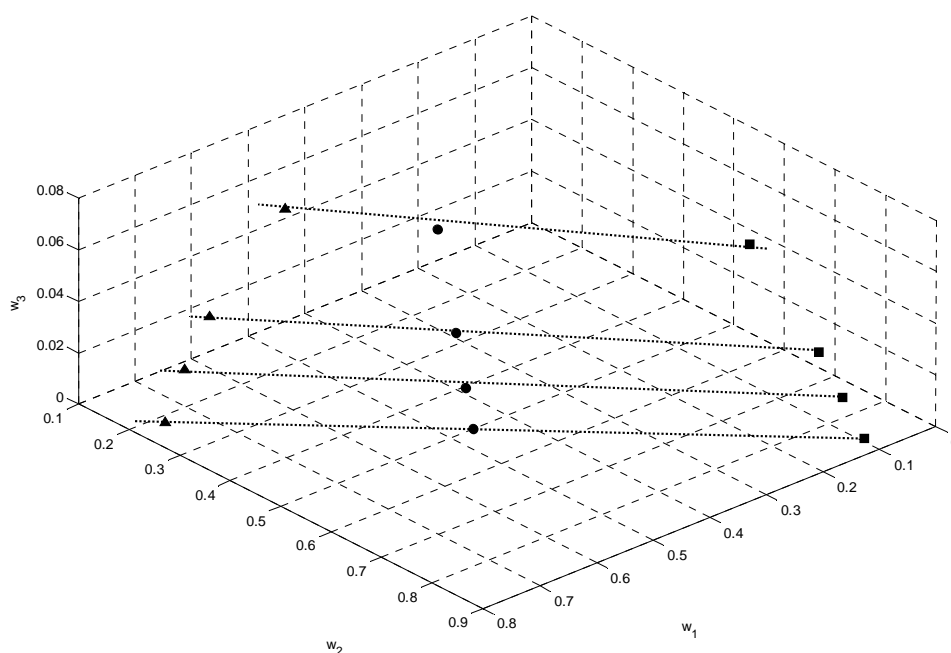


Figura 37. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$ °C): (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

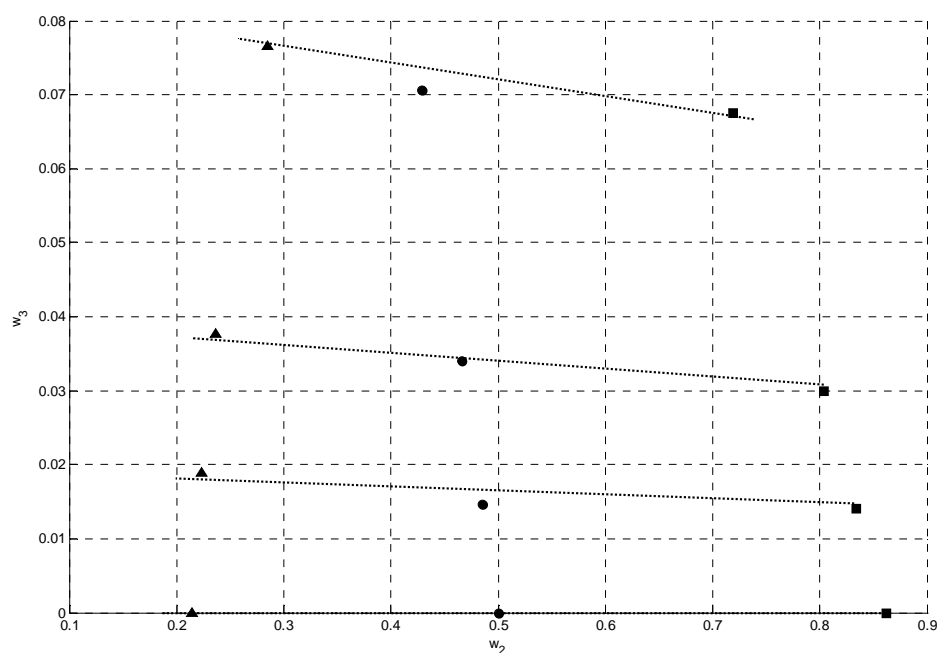


Figura 38. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

4.10.5 – Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C

As Figura 39 e 40 apresentam os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas utilizando o modelo NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C (± 0.2) °C.

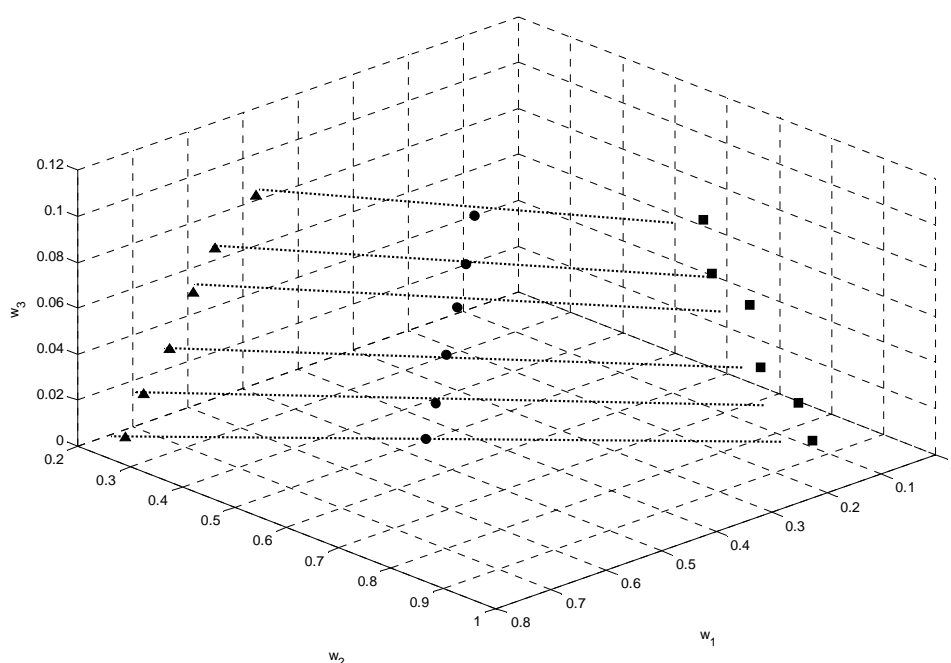


Figura 39. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

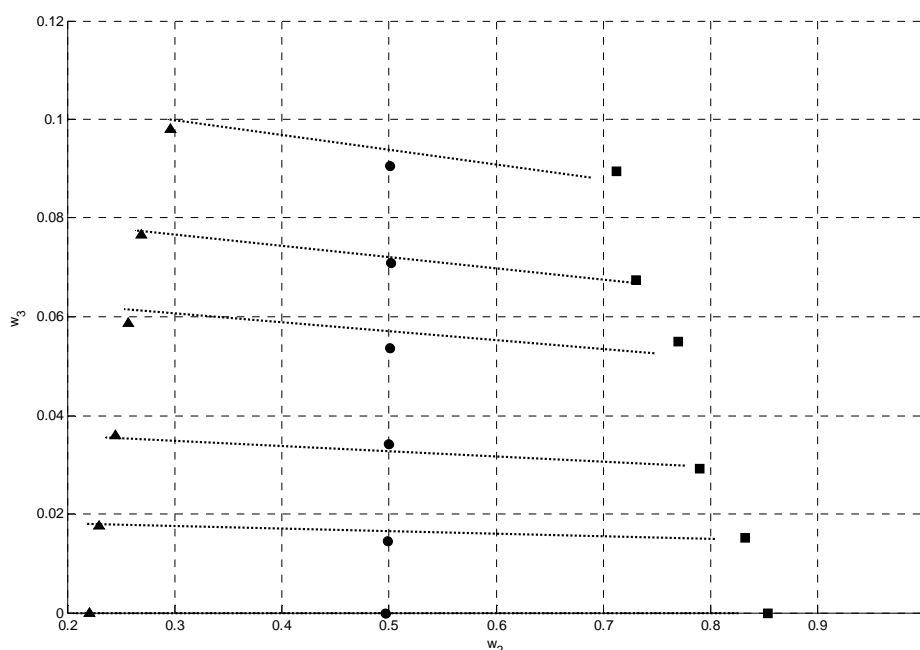


Figura 40. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental – FA ; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

Para este sistema contendo 10,65 % de ácido oléico comercial em óleo e apresentado pelas figuras acima, percebe-se o bom alinhamento dos dados experimentais e a boa correlação destes pelo modelo na fase oleosa. Entretanto, maiores desvios foram encontrados na descrição da fase solvente e pela Tabela 43, pode-se observar um desvio maior (1,61 %). Devido a obrigatoriedade de se utilizar parâmetros já publicados para alguns sistemas binários, resultados melhores não foram possíveis para este sistema.

4.10.6 – Sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C

N Figura 41 e 42 apresentam os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas utilizando o modelo NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C em diagramas tri e bidimensional respectivamente.

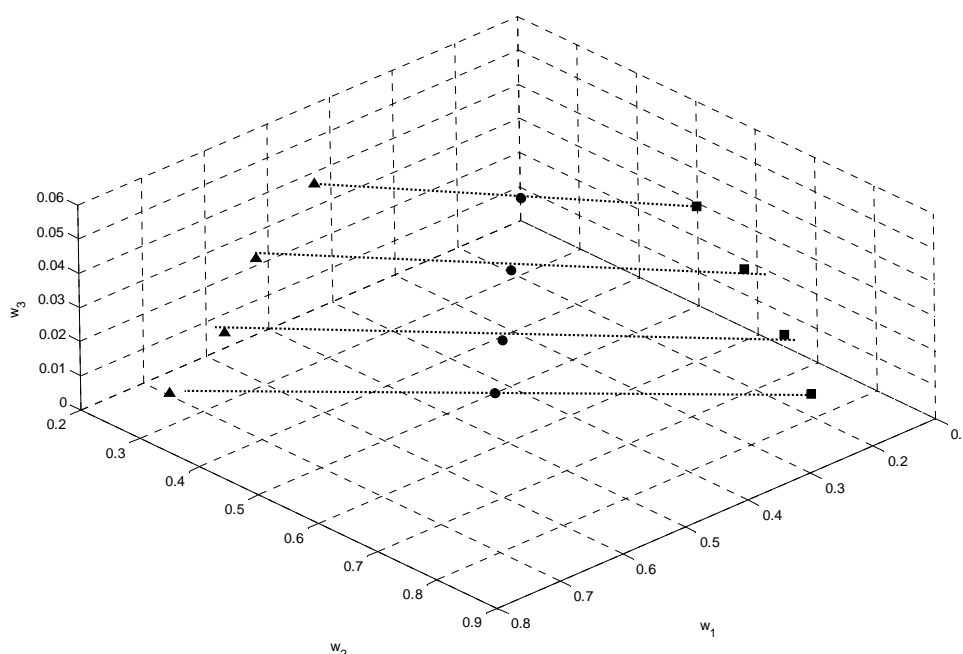


Figura 41. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental - FA; (▲) experimental - FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

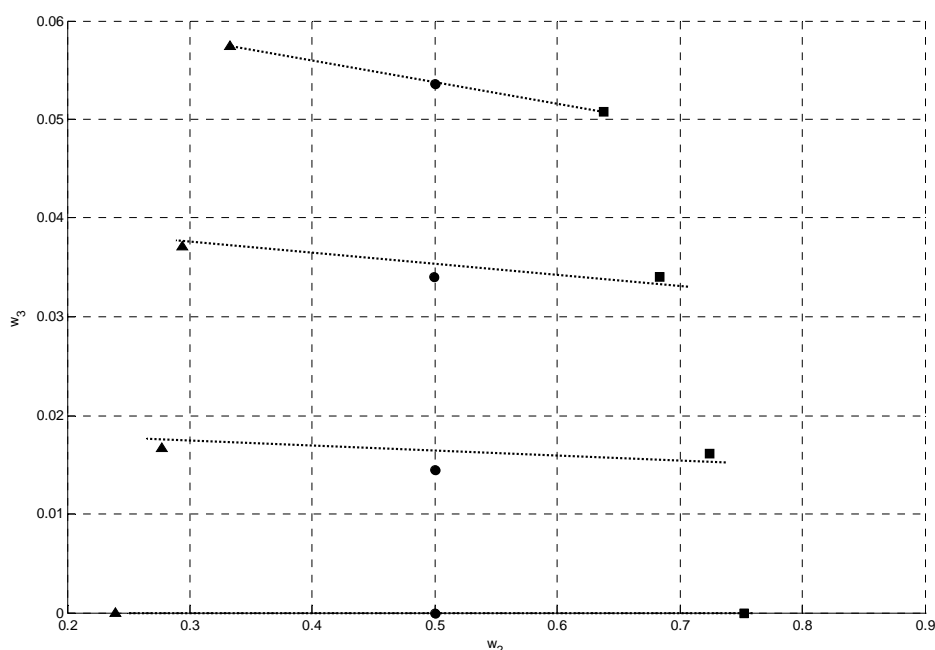


Figura 42. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C ($\pm 0,2$) °C: (■) experimental - FA; (▲) experimental – FO ; (●) Pontos de mistura; (----) modelo NRTL.

Pelas figuras apresentadas acima verifica-se a boa correlação dos dados experimentais pelo modelo NRTL para ambas as fases solvente e oleosa. Visualmente fica evidente o bom alinhamento das linhas de amarração dos pontos calculados pelo modelo em comparação aos pontos de misturas e às composições experimentais obtidas. Para este sistema, que obteve um desvio no balanço de massa global de 0,31 %, o desvio médio entre a composição calculada e experimental de 1,06 % pode ser considerado um valor satisfatório e representativo desse sistema quaternário.

Enfim, para todos os sistemas, ternário e quaternário envolvendo óleo de farelo de arroz (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (4) a

25 °C, foi encontrado um desvio global médio de 1,06 %, o qual pode ser considerado baixo, em se tratando de um valor médio e representativo de 5 sistemas, sendo um ternário e quatro quaternários, evidenciando também a boa qualidade dos dados experimentais uma vez que estes são correlacionados pelo modelo NRTL para, a posteriori obtenção das frações calculadas nas fases. Cabe ressaltar também que devido a utilização de parâmetros já publicados na reduziram-se os graus de liberdade utilizados na correlação dos dados experimentais. Ainda, para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) a 40 °C o desvio global obtido de 0,26 % também foi significativamente baixo, indicando a boa capacidade de descrição do modelo NRTL. Pode-se concluir, pelos resultados acima, que o modelo NRTL foi capaz de descrever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários e quaternários com baixos desvios.

5 - Conclusões e Considerações Finais

Através da determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos compostos por óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro + n-hexano usando a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo para a quantificação dos componentes em equilíbrio, pode-se concluir que:

- Os desvios de balanço de massa das linhas de amarração para o sistema ternário foram da ordem de 0,1 %, indicando a boa qualidade dos dados obtidos. Com relação aos componentes envolvidos, verificou-se que o n-hexano apresentou o maior desvio relativo nas duas temperaturas chegando a 3 %;
- Com relação aos sistemas quaternários estudados, percebeu-se que os desvios globais também apresentaram-se baixos indicando a boa qualidade dos dados obtidos. Os desvios relativos dos componentes óleo de farelo de arroz refinado e etanol anidro, majoritários nas fases, foram muito baixos e em todos os sistemas não foram superiores a 1 %. Para o ácido oléico comercial, um dos componentes minoritários nas fases em equilíbrio, verificaram-se desvios ligeiramente superiores, chegando a 7,14 %. Ainda, para o n-hexano também detectaram-se desvios maiores, sendo o máximo encontrado de 5,48 %. Constata-se que estes desvios relativos de balanço de massa podem ser considerados baixos e aceitáveis, uma vez que as composições destes componentes nas fases também são bastante baixas e pequenas oscilações em seus valores podem contribuir significativamente para o aumento dos desvios;

- Com o objetivo de minimizar os desvios global e por componente nos sistemas quaternários foram realizadas diversas combinações entre os modelos de calibração que apresentassem menores erros na predição dos padrões de validação. Essa alternativa foi válida, pois percebeu-se que a escolha do modelo com menor erro de predição não necessariamente fornece dados de equilíbrio com os menores desvios nos balanço de massas;
- Foram detectados problemas referentes ao modo de escolha dos padrões de calibração e validação usados para a quantificação das fases em equilíbrio dos sistemas quaternários. Primeiramente estes eram escolhidos a partir da curva de solubilidade realizada por gotejamento de solvente, porém com os modelos gerados a partir dessa proposta de calibração e validação, não se obtinham os coeficientes de distribuição do ácido oléico comercial semelhantes aos observados em sistemas similares. Dessa forma, optou-se por realizar a escolha de tais padrões a partir da curva binodal do sistema ternário a 25 °C acidificando o sistema com a faixa que abrangesse os teores de ácido nas fases. Assim, foi possível obter dados de equilíbrio para os sistemas quaternários com menores erros nos balanços de massa, e ainda, um coeficiente de distribuição para este componente semelhante ao proposto pela metodologia convencional;
- Os dados experimentais de equilíbrio de fases foram correlacionados através do modelo molecular NRTL. Para os sistemas a 25 °C foram ajustados os parâmetros de interação e o coeficiente de não-randomicidade para cada par de componente do sistema, obtendo-se baixos desvios médios nas composições das fases, o qual foi de 1,06 %. Para o sistema ternário a 40 °C, determinaram-se os parâmetros de interação para os três binários obtendo-se para esse sistema um

desvio médio de 0,26 %. Os bons resultados obtidos nas etapas de correlação e predição dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido atestam que os procedimentos usados em todas as etapas são perfeitamente válidos. Em linhas gerais, o modelo NRTL apresentou um bom desempenho descritivo do equilíbrio de fases dos sistemas estudados, uma vez que estes podem ser considerados como sistemas graxos complexos;

- Pela técnica proposta, verificou-se que o método da quimiometria utilizando infravermelho próximo pode ser utilizado na quantificação dos componentes nas fases em equilíbrio para sistemas ternários e quaternários apresentando inúmeras vantagens em relação a outras técnicas, como por exemplo, a cromatografia. Porém, deve-se prestar atenção e cuidados com relação às técnicas utilizadas na calibração do equipamento para a quantificação de componentes em equilíbrio de sistemas multicomponente, pois dependendo da maneira com que esta é realizada, erros na predição podem tornar-se imperceptíveis quando não existem informações complementares do comportamento do sistema;
- No estudo dos dados de equilíbrio de fases obtidos em diagramas tri e bidimensionais para o sistema ternário à 25 e 40 °C, constatou-se uma diminuição da região heterogênea, devido ao fato da solubilidade mútua entre o óleo de farelo de arroz e etanol aumentar com o aumento da temperatura;
- Nos sistemas quaternários em que se estudou o efeito das diferentes composições de ácido oléico comercial em óleo de farelo de arroz, verificou-se que com a adição deste componente no óleo, ou seja, o óleo de farelo de arroz contendo teores de ácido graxo superiores ao

óleo refinado, ocorre uma diminuição da região bifásica dos diagramas estudados, dada pelo aumento da solubilidade de óleo e etanol;

- Quanto a produção de um meio monofásico para a produção de biodiesel percebe-se que o aumento do teor de ácido graxo no óleo vegetal favorece o aumento da região homogênea necessária para tal processo. Porém, um estudo mais criterioso da reação de produção de biodiesel deve ser realizado pois o óleo vegetal com teores de ácido mais elevados promove a produção de sabões que geram maiores custos e podem afetar a qualidade do produto final;
- Em resumo, o objetivo desta dissertação de mestrado foi plenamente atingido obtendo-se dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido com boa qualidade e desvios nos balanços de massa global e por componente muito baixos. Com isso, todos esses dados obtidos possuem informações relevantes para serem utilizadas nos processos de extração sólido-líquido e refino de óleos vegetais por extração líquido-líquido bem como no processo de obtenção de um sistema monofásico para a produção de biodiesel.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE - Revista Eletrônica Embrapa - Disponível na internet. <http://www.abiove.com.br.br> – Acesso em marco/06.
- ARROZ TIO JOÃO - Disponível na internet. <http://www.tiojoao.com.br> – Acesso em junho/07.
- BIODIESEL - Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na internet. <http://www.biodiesel.gov.br> - Acessos em janeiro/06 e marco/07.
- EMBRAPA - Revista Eletrônica Embrapa - Embrapa Clima Temperado. Disponível na internet. <http://www.embrapa.gov.br> - Sistemas de Produção de Arroz. ISSN 1806-9207, Maio, 2007.
- IBGE - Revista Eletrônica Embrapa - Disponível na internet. <http://www.ibge.gov.br> - Acesso em marco/06.
- JOSAPAR - Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na internet. <http://www.arroz.agr.br> - Acessos em janeiro/06 e marco/07.
- ANTONIOSI FILHO, N. R., MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M., Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetable oils by HRGC. *Journal of Chromatografy*, **1995**, v. 40, n. 9-10, p. 557-562.
- ANTONIASI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A., Pretreatment of corn oil for physical refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, n. 75, p. 1411-1415.
- ABRAMS, D. S e PRAUSNITZ, J. M., Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, **1975**, v. 21, pg. 116-128.
- A.O.C.S. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 5°ed., AOCS Press: Champaign, **1998**.
- AZNAR, M.; Equilíbrio de Fases. Apostila didática utilizada na disciplina Equilíbrio de Fases, 1° semestre de 2001.
- BAMBERGER, S., BROOKS, D. E., SHARP, J. M. V. A., WEBBER, J. J., In WALTER, H., BROOKS, D. E., FISHER, D. (Editors), Partition in Aqueous Two-Phase Systems. *London: Academic Press*, **1985**, p. 85.

- BARNWAL, B. K., SHARMA, M. P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2006**, v. 9, n. 4, p. 363-378.
- BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J., Determination of the total unsaturation in vegetable oils by fourier transform raman spectroscopy and multivariate calibration. *Vibrational Spectroscopy*, **2001**, v. 26, n. 1, p. 99-105.
- BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, 44, 1360–1364.
- BHATTACHARYYA, A. C. e BHATTACHARYYA, D. K., Deacidification of high FFA rice bran oil by re-esterification and alkali neutralization. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1987**, v. 64, p. 128-131.
- CANOIRA, L.; ALCANTARA, R.; GARCIA-MARTÍNEZ, M. J.; CARRASCO, J., Biodiesel from Jojoba oil-wax: transesterification with methanol and properties as a fuel. *Biomass & Bioenergy*, **2005**, v. 30, p. 76-81.
- CHUMPITAZ, L. D. A., Separação de proteínas de soro de queijo com sistema aquoso bifásico em uma coluna de discos rotativos. *Tese de Doutorado. DEA-FEA - UNICAMP*, Campinas – SP, 2002.
- COZZOLINO, D., MURRAY, I., CHREE, A., SCAIFE, J. R., Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near infrared spectroscopy. *LWT*, **2005**, v. 38, n. 8, p. 821-828.
- D'ARCE, M. A. B. R., Ensaios de extração de óleo de girasol (*Helianthus annuus* L.) com álcool etílico. *Dissertação apresentada à Escola de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 1985.
- DABDOUB, M., Biodiesel no tanque, *Revista Pesquisa FAPESP*, **2003**, n. 94, p. 66–71, Dezembro.
- DE, B. K.; BHATTACHARYYA, D. K., Deacidification of high-acid rice bran oil by reesterification with monoglyceride. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, 76, 1243-1246.

- DOWNEY, G.; MCINTYRE, P.; DAVIES, A. N., Geographic classification of extra virgin olive oils from the eastern mediterranean by chemometric analysis of visible and near-infrared spectroscopic data. *Applied Spectroscopy*, **2003**, v. 57, n. 2, p. 158-163.
- FACHINI, S. e SAMAZZI, S., Behavior of alcohol in presence of olive oil which is acid. *Industr. Olii Grassi*, **1925**, v. 4, p. 31-33.
- FIRESTONE, D., Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes. Washington: AOCS Press, **1999**, 151p.
- FORNARI, T., BOTTINI, S. e BRIGNOLE, E. A., Applications of UNIFAC to vegetables oil-alkane mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1994**, n. 71, p. 391 – 395.
- GANDHI, N. N., Application of lipase. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1997**, v. 74, n. 6, p. 621-634.
- GELADI, P., KOWALSKI, B. R., Partial Least Squares regression: a tutorial, *Analytica Chimica Acta*, **1986**, v. 185, n. 1.
- GERPEN, J. V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, **2005**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107.
- GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, v. 47, 416-420.
- GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 221, 139–150.
- HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; McCORMICK, R. L., Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels*, **2001**, v. 15, p. 1207-1212.
- HOURANT, P.; BAETEN, V.; MORALES, M. T.; MEURENS, M.; APARICIO, R., Oil and fat classification by selected bands of near-infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **2000**, v. 54, n. 8, p. 1168-1174.

- HU, W. C.; WELL, J. H.; SHIN, T. S.; GODBER, J. S., Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, v. 73, n. 12, p. 1653-1656.
- HUI, Y. H. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Products and Application Technology. 5th Edition. John Wiley Publishers. V. 5, **1996**.
- ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2001**, v. 16, n. 1, p. 53 – 58.
- IUPAC. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. 6° ed., Part 1 (sections I and II), *Pergamon Press*: New York, C. Paquot (Ed), 1979.
- KALE, V.; KATIKANENI, S. P. R.; CHERYAN, M., Deacidifying rice brain oil by solvent extraction and membrane technology. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, n. 76, p. 723-727.
- KARMEE, S. K. e CHADHA, A., Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, **2005**, v. 96, p. 1425-1429.
- KIM, S. K.; KIM, C. J.; CHEIGH, H. S., Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1985**, v. 62, n. 10, p. 1492-1495.
- KRISHNA, A. G. G., Influence of viscosity on wax settling and refining loss in rice brain oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1993**, v. 70, n. 9, p. 895-898.
- LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R.; MEIRELLES, A. J., Liquid-liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298.3K. *Journal of Chemical Engineering Data*, **2008**, v. 53, pg. 5-15.
- LANZA, M., Comunicação pessoal. Dados não publicados (**2007**).
- LAWSON, H. W., Standards for Fats and Oils. *Westport: Avi Publishing Company*, **1985**.
- LEE, K. T.; FOGLIA, T. A.; CHANG, K. S., Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, v. 79, n. 2, p. 191–208.

- LEIBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C., Our experiences in processing Maize (corn) germ oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1983**, v.60, p.347A-351A.
- LIU, S. X. e MAMIDIPALLY, P. K., Quality comparison of rice bran oil extracted with d-limonene and hexane. *Cereal Chemistry*, **2005**, v. 82, n. 2, p. 209-215.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-Liquid-Solid Equilibria of the Quaternary System Water-Ethanol-Acetone-Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, 112, 273-289.
- McCASKILL, D. e ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. *Food Technology*, **1999**, Chicago, v. 53, n. 2, p. 50-52.
- MILLER, J. N., MILLER, J. C., In: *Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed.; *Pearson Education*: Harlow, England, **2000**.
- MONNERAT, S. M., Desacidificação de óleos vegetais através de extração líquido-líquido: Determinação de dados de equilíbrio. *Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas*, 85p, Campinas, **1994**.
- NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J., *Bailey's Industrial Oils and Fat Products*, 3^a ed, New York; John Wiley & Sons, p. 165-247, **1964**.
- ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil; Healthy Lipid Source. *Food Technology*, Chicago, **1996**, v. 50, n. 12, p. 62-64.
- O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*; 2^o ed., CRC Press: New York, **2004**.
- PRABHAKAR, J. V. MISHRA, A., GOPALAKRISHNA, A. G., Factors affecting refining losses in Rice (*Oryza sativa* L.) bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, v. 65, n. 10, p. 1605-1609.
- PROCTOR, A. e BOWEN, D. J., Ambient-temperature extraction of rice brain oil with hexane and isopropanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, v. 73, n. 6, p. 811-813.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, **1968**, 14, 135-144.

- RODRIGUES, C. E. C, REIPERT, E. C. D., SOUZA, A. F. DE, PESSÔA FILHO, P. A., Meirelles, A. J. A., Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilibria*, **2005a**, v. 238 , n. 2, p. 193-203.
- RODRIGUES, C. E. C, SILVA, F. A., MARSAIOLI, A. Jr., MEIRELLES, A. J. A., Deacidification of brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction: liquid-liquid equilibrium data at 298.2 K. *Journal Chemical Engineering Data*, **2005b**, v. 50, n. 2, p. 517-523.
- RODRIGUES, C. E. da Costa., Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido. *Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil*, **2004**.
- RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A., Phase Equilibria for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + γ -Oryzanol + Tocols. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, v. 216, 271-283.
- RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A., Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, v. 48, 367–373.
- SANDLER, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics. Second edition, Cingapura: *John Willey and Sons*, **1989**, 622 p.
- SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S. R.; MEIRELLES, A. J. A., Equilibrium phase behavior of poly(ethylene glycol) + potassium phosphate + water two phase systems at various ph and temperatures. *Journal Chemical Engineering Data*, **1997**, v. 42, p. 398-401.
- SOUMANOU, M. M.; BORNSCHEUER, U. T., Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil. *Enzyme and Microbial Technology*, **2003**, v. 33, n. 1, p. 97–103.
- STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G., Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.*, **1997**, v. 14, 41–52.

- SWERN, D., Bailey's industrial oil and fat products. *Interscience*, New York, **1964**.
- THOMOPOULOS, C., Methode de desacidification des huiles par solvent selectif. *Revue Française des Corps Gras*, **1971**, v. 18, n.3, p. 143 – 150.
- TREYBAL, R.E. Mass Transfer Operations. 3.ed. New York: McGraw-hill, **1980**.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A., Aproveitamento integral do óleo de palma. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, **1994**.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M., ARACIL, J., A comparative study of vegetable oils for Biodiesel production in Spain. *Energy & Fuels*, **2005**, v. 20, p. 394-398.
- WANG, C. Y. e LUH, B S., Harvest, drying and storage of rough rice. In: Luh, B. S., Rice production. Second Edition, New York: *Van Nostrand Reinhold*, cap. 9, p. 311 – 345, **1991**.
- WILLIAMS, M. A. e HRON, R. J. Obtaining oils and fats from source materials. In: HUI, Y. H. *Bailey's Industrial Oils and Fat Products*. 6ªed., New York: John Wiley & Sons, **1996**, p. 465-490.
- XU, Z e GODBER, J. S. Comparison of supercritical fluid and solvent extraction methods in extracting gamma-oryzanol from rice bran. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2000**, v. 77, n. 5, p. 547-551.

7 - ANEXOS

7.1 - Detalhes do uso da técnica de espectroscopia por infravermelho próximo utilizada na quantificação das massas das fases

Como mencionado anteriormente na metodologia utilizando espectroscopia por infravermelho próximo para a quantificação das massas dos componentes em equilíbrio, após a escolha dos padrões de calibração para cada fase, solvente e oleosa, os espectros eram medidos em duplicatas e utilizados, posteriormente, para desenvolver os modelos de calibração. As Figuras 7.1 e 7.2 apresentam os 30 espectros usados para a construção dos modelos de calibração das fases solvente e oleosa, respectivamente, na região espectral entre 9000 e 4500 cm^{-1} , para o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C .

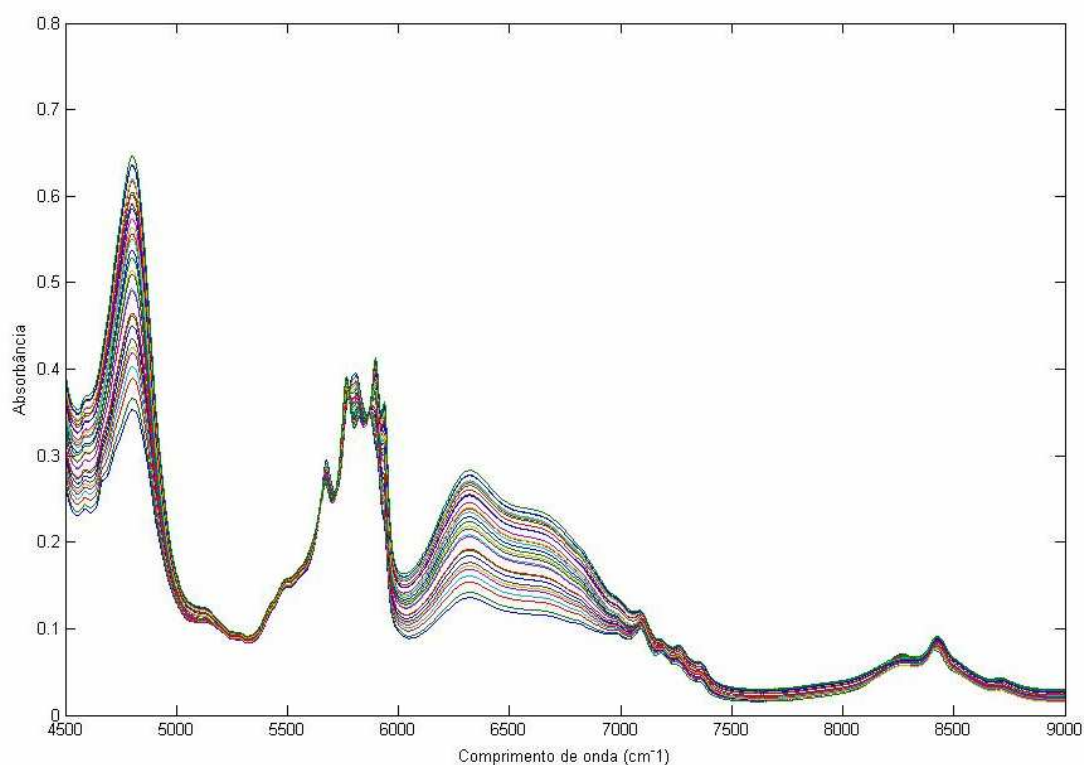


Figura 7.1. Espectros de absorvância x comprimento de onda utilizados para a construção dos modelos de calibração da fase solvente na região espectral entre 9000 e 4500 cm^{-1} .

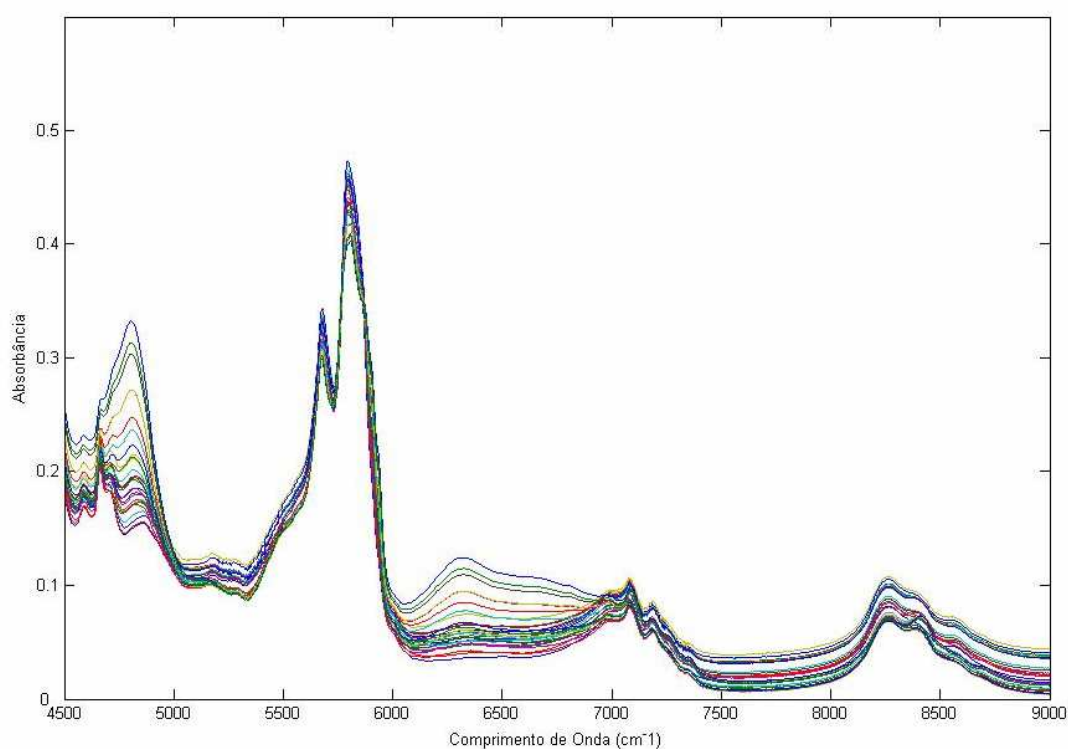


Figura 7.2. Espectros de absorvância x comprimento de onda utilizados para a construção dos modelos de calibração da fase oleosa na região espectral entre 9000 e 4500 cm^{-1} .

Pelas figuras acima e de acordo com Baptista et al. (2008), pode-se observar que a faixa espectral compreendida entre 6000 a 5500 cm^{-1} , refere-se a região que permite distinguir a quantidade de óleo vegetal presente no sistema. Tal informação pode ser confirmada através da obtenção do espectro deste componente puro a 25 °C (ver Figura 7.3), onde na faixa espectral mencionada, sua absorvância tem maior destaque. Em contrapartida, na faixa espectral compreendida entre 4500 a 5000 cm^{-1} , pode-se destacar a presença de etanol

anidro no sistema, o que pode ser evidenciado através da leitura do espectro deste componente puro a 25 °C apresentada na Figura 7.4.

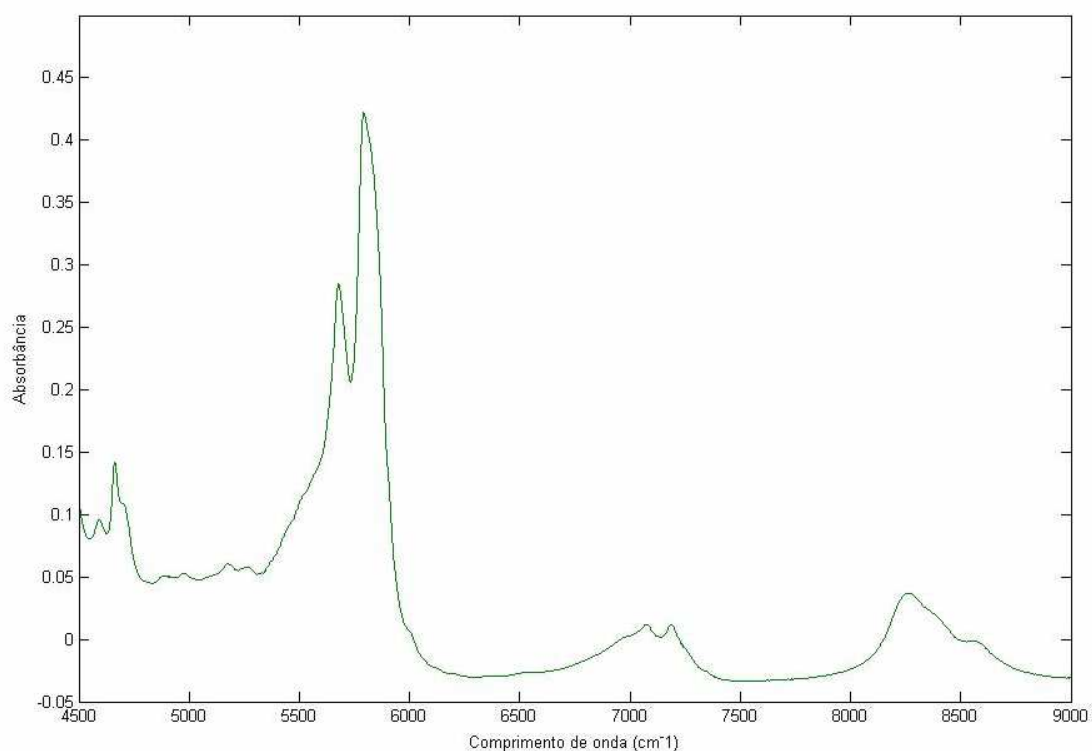


Figura 7.3. Espectros de absorvância x comprimento de onda do componente óleo de arroz refinado puro na região espectral entre 9000 e 4500 cm^{-1} .

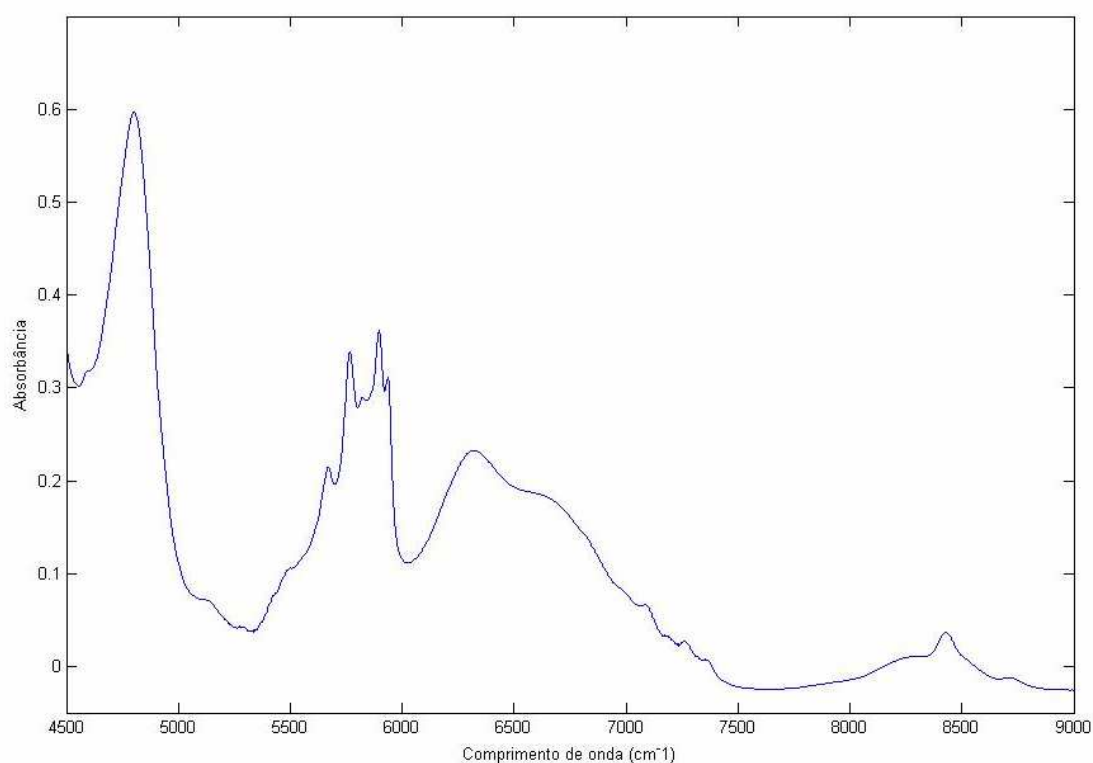


Figura 7.4. Espectros de absorvância x comprimento de onda do componente etanol anidro puro na região espectral entre 9000 e 4500 cm^{-1} .

Para o n-hexano também foi realizada a leitura de seu espectro (ver Figura 7.5), indicando que a região espectral compreendida entre 5500 e 6000 cm^{-1} também apresentou os maiores valores de absorvância, como no caso do óleo de farelo de arroz.

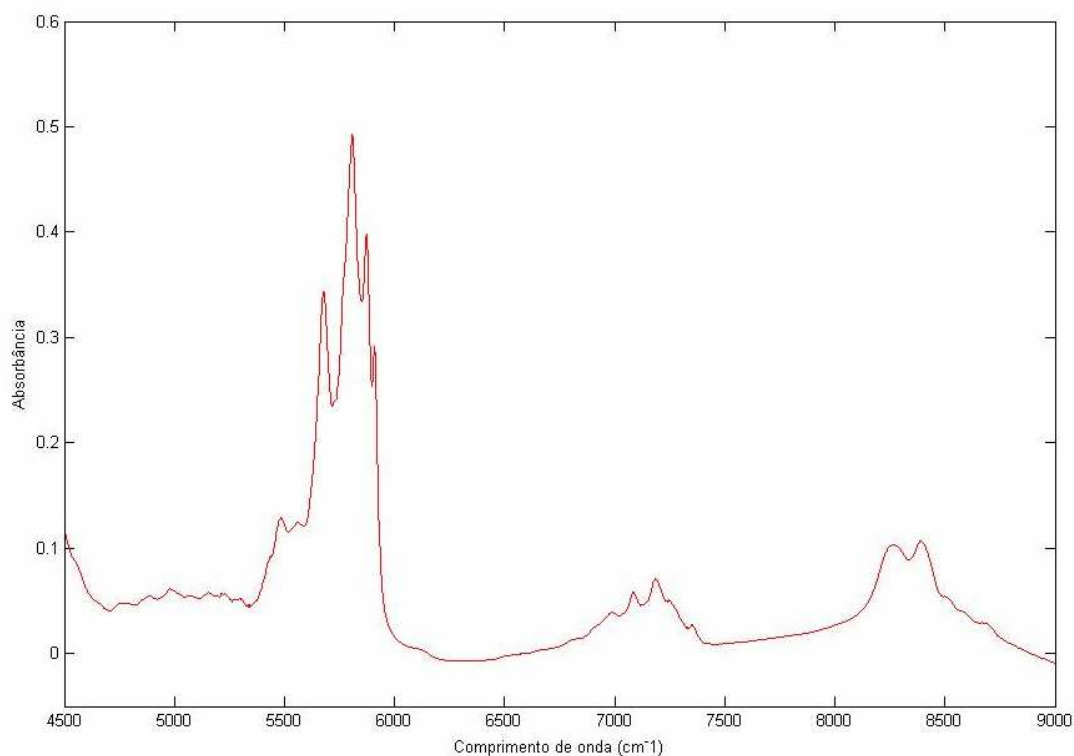


Figura 7.5. Espectros de absorbância x comprimento de onda do componente n-hexano puro na região espectral entre 9000 e 4500 cm^{-1} .

Após gerados os modelos de calibração para cada componente em cada fase, os espectros dos padrões de validação foram correlacionados, gerando os valores já discutidos anteriormente no item 3.4.3 (coeficiente de determinação, erro relativo). A Figura 7.6 apresenta a performance do modelo desenvolvido para a predição do etanol anidro na fase solvente do sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + n-hexano a 25 °C. Na Figura 7.7, é apresentada a correlação entre os valores reais (determinados por gravimetria) e os valores preditos pelo modelo de calibração para o óleo de farelo de arroz refinado na fase oleosa do mesmo sistema.

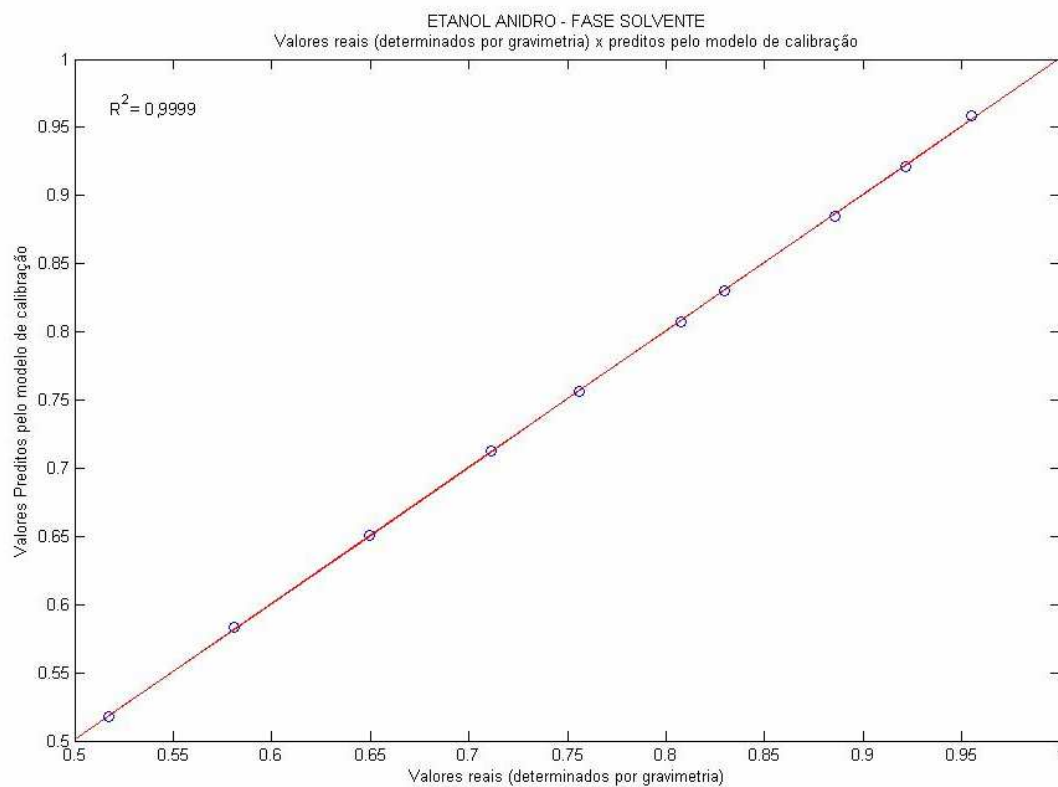


Figura 7.6. Correlação entre os valores reais (determinados por gravimetria) e os valores preditos pelo modelo de calibração para o etanol anidro na fase solvente.

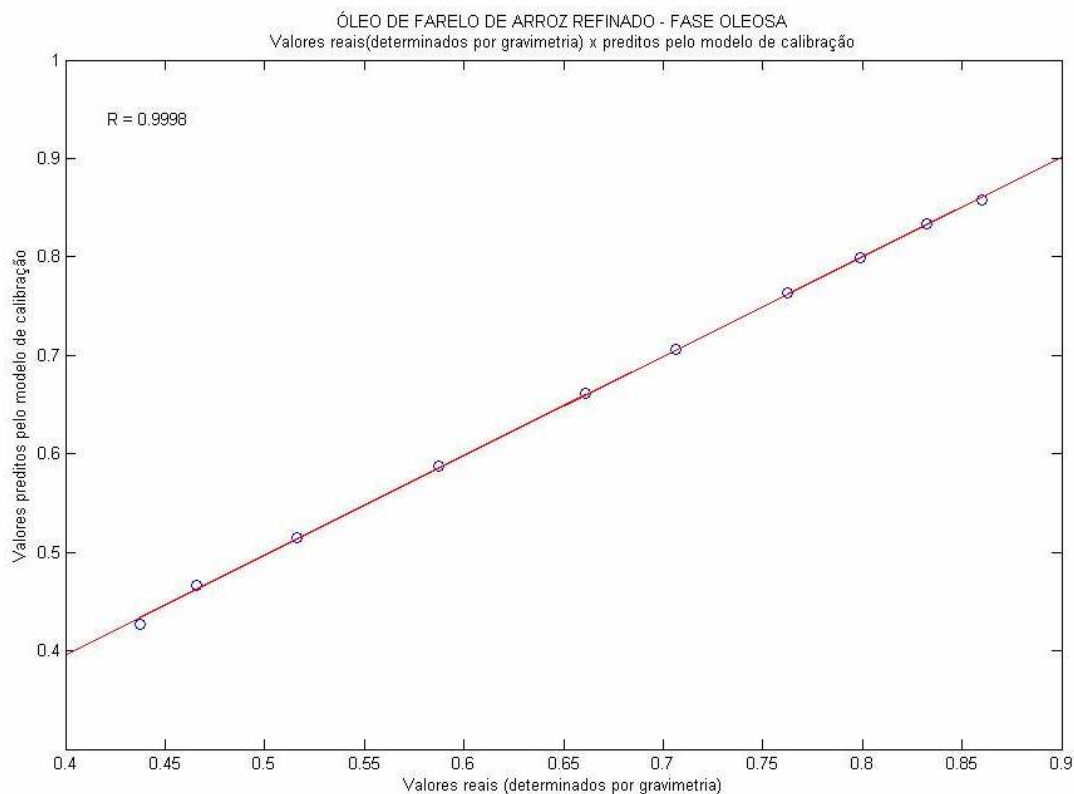


Figura 7.7. Correlação entre os valores reais (determinados por gravimetria) e os valores preditos pelo modelo de calibração para o óleo de farelo de arroz refinado na fase oleosa.

Conforme apresentado na Tabela 6 (capítulo Resultados e Discussões) e pelas Figuras 7.6 e 7.7, verifica-se que os modelos de calibração desenvolvidos para ambos os componentes apresentaram-se satisfatórios na predição das composições tanto dos padrões de validação quanto para os dados de equilíbrio, o que pode ser confirmado pelos baixos desvios de balanço de massa encontrados para este sistema (ver Tabela 8, capítulo Resultados e Discussões).

10.2 – Resultados do balanço de massa das fases – Global e por Componente

Tabela A.1 – Resultados dos balanços de massa global e por componente para as combinações de diversos modelos de calibração para o sistema quaternário: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (5,076 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

| Combinação | FS | | FO | | COMPONENTES | | | | |
|------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|-------------|---------------|--------|----------|---------------|
| Modelos | Ácido | | Ácido | | | | | | |
| FS : FO | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | Óleo | Acido | Etanol | n-hexano | Global |
| 2 | 4,33e ⁻³ | 11,0730 | 2,91e ⁻³ | 10,0521 | 0,8444 | 10,3690 | 0,8256 | 1,5261 | 0,3244 |
| 3 | 4,13e ⁻³ | 12,0823 | 2,51e ⁻³ | 21,4417 | 0,8463 | 10,8630 | 0,8306 | 1,5223 | 0,3592 |
| 4 | 2,76e ⁻³ | 27,4007 | 2,34e ⁻³ | 24,1940 | 0,8444 | 19,2976 | 0,8347 | 1,5196 | 0,5573 |
| 5 | 1,87e ⁻³ | 13,1649 | 1,17e ⁻³ | 9,5910 | 0,8475 | 16,2484 | 0,8281 | 1,5233 | 0,4318 |
| 6 | 1,45e ⁻³ | 7,0925 | 9,54e ⁻⁴ | 10,3182 | 0,8382 | 14,6162 | 0,8208 | 1,5402 | 0,2133 |
| 7 | 1,50e ⁻³ | 7,7970 | 1,04e ⁻³ | 6,9879 | 0,8360 | 16,7938 | 0,8212 | 1,5418 | 0,2122 |
| 8 | 1,41e ⁻³ | 7,4571 | 1,08e ⁻³ | 5,2995 | 0,8348 | 20,9984 | 0,8190 | 1,5445 | 0,2757 |
| 9 | 1,32e ⁻³ | 6,9917 | 1,04e ⁻³ | 5,2882 | 0,8466 | 7,9743 | 0,8270 | 1,5271 | 0,2219 |
| 10 | 1,23e ⁻³ | 6,4868 | 1,06e ⁻³ | 5,1867 | 0,8456 | 9,6315 | 0,8231 | 1,5307 | 0,2000 |
| 11 | 1,12 e ⁻³ | 6,1795 | 1,04 e ⁻³ | 4,3433 | 0,8453 | 7,1055 | 0,8231 | 1,5297 | 0,1521 |

Tabela A.2 – Resultados dos balanços de massa global e por componente para as combinações de diversos modelos de calibração para o sistema quaternário: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (7,98 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

| Combinações | Modelos | | | | FO | | | | FS | | | | COMPONENTES | | | | |
|-------------|---------|----|----|----|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|-------------|---------|--------|---------|--------|
| | FO | | FS | | Acido | | Hexano | | Acido | | Hexano | | Óleo | Acido | Etanol | Hexano | Global |
| | 4 | 3 | 4 | 3 | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | | | | | |
| 1 | 7 | 9 | 8 | 9 | 9,43e ⁻⁴ | 6,6719 | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | 1,06e ⁻³ | 4,9812 | 1,96e ⁻³ | 3,1355 | 0,0433 | 0,6254 | 0,0460 | 13,2813 | 0,3478 |
| 2 | 7 | 10 | 8 | 9 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0413 | 0,6274 | 0,0440 | 13,8227 | 0,3480 | | |
| 3 | 7 | 9 | 8 | 11 | | | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | | | 2,07e ⁻³ | 4,4478 | 0,0221 | 0,6504 | 0,0186 | 5,4805 | 0,1586 |
| 4 | 7 | 10 | 8 | 11 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0200 | 0,6523 | 0,0169 | 6,0219 | 0,1587 | | |
| 5 | 8 | 9 | 8 | 9 | 8,26e ⁻⁴ | 5,2872 | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | 1,06e ⁻³ | 5,1021 | 1,96e ⁻³ | 3,1355 | 0,0424 | 0,5586 | 0,0447 | 13,2825 | 0,3375 |
| 6 | 8 | 10 | 8 | 9 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0404 | 0,5552 | 0,0427 | 13,8240 | 0,3377 | | |
| 7 | 8 | 9 | 8 | 11 | | | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | | | 2,07e-3 | 4,4478 | 0,0212 | 0,5537 | 0,0173 | 5,4815 | 0,1483 |
| 8 | 8 | 10 | 8 | 11 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0191 | 0,5507 | 0,0156 | 6,0229 | 0,1484 | | |
| 9 | 7 | 9 | 9 | 9 | 9,43e ⁻⁴ | 6,6719 | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | 1,06e ⁻³ | 5,1021 | 1,96e ⁻³ | 3,1355 | 0,0479 | 2,1623 | 0,0531 | 13,2758 | 0,4036 |
| 10 | 7 | 10 | 9 | 9 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0459 | 2,1643 | 0,0511 | 13,8173 | 0,4038 | | |
| 11 | 7 | 9 | 9 | 11 | | | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | | | 2,07e ⁻³ | 4,4478 | 0,0267 | 2,1878 | 0,0258 | 5,4756 | 0,2144 |
| 12 | 7 | 10 | 9 | 11 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0246 | 2,1898 | 0,0240 | 6,0170 | 0,2145 | | |
| 13 | 8 | 9 | 9 | 9 | 8,26e ⁻⁴ | 5,2872 | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | 1,06e ⁻³ | 5,1021 | 1,96e ⁻³ | 3,1355 | 0,0470 | 1,8591 | 0,0517 | 13,2771 | 0,3926 |
| 14 | 8 | 10 | 9 | 9 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0449 | 1,8611 | 0,0497 | 13,8185 | 0,3928 | | |
| 15 | 8 | 9 | 9 | 11 | | | 5,37e ⁻⁴ | 1,0325 | | | 2,07e ⁻³ | 4,4478 | 0,0258 | 1,8845 | 0,0244 | 5,4768 | 0,2035 |
| 16 | 8 | 10 | 9 | 11 | | | 4,02e ⁻⁴ | 1,0378 | | | 0,0237 | 1,8864 | 0,0226 | 6,0181 | 0,2035 | | |

Continuação da Tabela A.2.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 17 | 6 | 10 | 10 | 11 | 1,05e-3 | 7,0928 | | | 1,21e-3 | 8,2882 | | 0,0435 | 7,6959 | 0,0509 | 5,9975 | 0,4129 | |
| 18 | 6 | 10 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | 9 | 10 | 10 | 11 | 7,55e-4 | 7,0139 | | | 1,21e-3 | 8,2882 | | 0,0285 | 3,5852 | 0,0307 | 6,0137 | 0,2651 | |
| 20 | 9 | 10 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 10 | 10 | 10 | 11 | 7,45e-4 | 7,3791 | 4,02e-4 | 1,0378 | 1,21e-3 | 8,2882 | 2,07e-3 | 4,4478 | 0,0160 | 2,3041 | 0,0115 | 6,0304 | 0,1018 |
| 22 | 10 | 10 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | | | |
| 23 | 7 | 10 | 10 | 11 | 9,43e-4 | 6,6719 | | | 1,21e-3 | 8,2882 | | 0,0291 | 3,7903 | 0,0323 | 6,0118 | 0,2724 | |
| 24 | 7 | 10 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | 8 | 10 | 10 | 11 | 8,26e-4 | 5,2872 | | | 1,21e-3 | 8,2882 | | 0,0281 | 3,4871 | 0,0308 | 6,0129 | 0,2615 | |
| 26 | 8 | 10 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | | | |

Tabela A.3 – Resultados dos balanços de massa global e por componente para as combinações de diversos modelos de calibração para o sistema quaternário: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (10,65 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

| Combinações | Modelos | | | | FO | | | | FS | | | | COMPONENTES | | | | |
|-------------|---------|----|----|---|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|-------------|---------|--------|---------|--------|
| | FO | | FS | | Acido | | Hexano | | Acido | | Hexano | | Óleo | Acido | Etanol | Hexano | Global |
| | 4 | 3 | 4 | 3 | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | | | | | |
| 1 | 7 | 10 | 6 | 6 | 8,08e ⁻⁴ | 3,5762 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | 1,02e ⁻³ | 2,5113 | 6,82e ⁻⁴ | 5,7181 | 0,1665 | 11,6229 | 0,2148 | 20,7416 | 1,1260 |
| 2 | 7 | 11 | 6 | 6 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,1513 | 11,6346 | 0,2056 | 18,3940 | 1,0650 |
| 3 | 10 | 10 | 6 | 6 | 6,98e ⁻⁴ | 3,8210 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | | | 6,11e ⁻⁴ | 5,4363 | 0,2354 | 21,2329 | 0,2901 | 20,6646 | 1,5280 |
| 4 | 10 | 11 | 6 | 6 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,2203 | 21,2461 | 0,2809 | 18,3188 | 1,4660 |
| 5 | 7 | 10 | 6 | 7 | 8,08e ⁻⁴ | 3,5762 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | 8,57e ⁻⁴ | 2,3672 | 6,82e ⁻⁴ | 5,7181 | 0,1751 | 11,6093 | 0,2276 | 22,4192 | 1,1780 |
| 6 | 7 | 11 | 6 | 7 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,1596 | 11,6213 | 0,2182 | 20,0721 | 1,1170 |
| 7 | 10 | 10 | 6 | 7 | 6,98e ⁻⁴ | 3,8210 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | | | 6,11e ⁻⁴ | 5,4363 | 0,2439 | 21,2187 | 0,3029 | 22,3407 | 1,5790 |
| 8 | 10 | 11 | 6 | 7 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,2285 | 21,2322 | 0,2934 | 19,9955 | 1,5180 |
| 9 | 7 | 10 | 7 | 6 | 8,08e ⁻⁴ | 3,5762 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | 8,57e ⁻⁴ | 2,3672 | 6,82e ⁻⁴ | 5,7181 | 0,1436 | 3,5365 | 0,1450 | 20,7982 | 0,7865 |
| 10 | 7 | 11 | 7 | 6 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,1284 | 3,5476 | 0,1357 | 18,4503 | 0,7253 |
| 11 | 10 | 10 | 7 | 6 | 6,98e ⁻⁴ | 3,8210 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | | | 6,11e ⁻⁴ | 5,4363 | 0,2042 | 13,1631 | 0,2118 | 20,7304 | 1,1969 |
| 12 | 10 | 11 | 7 | 6 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,1891 | 13,1757 | 0,2026 | 18,3840 | 1,1358 |
| 13 | 7 | 10 | 7 | 7 | 8,08e ⁻⁴ | 3,5762 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | 8,57e ⁻⁴ | 2,3672 | 6,82e ⁻⁴ | 5,7181 | 0,1522 | 3,5242 | 0,1578 | 22,4773 | 0,8393 |
| 14 | 7 | 11 | 7 | 7 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,1367 | 3,5356 | 0,1483 | 20,1298 | 0,7774 |
| 15 | 10 | 10 | 7 | 7 | 6,98e ⁻⁴ | 3,8210 | 4,84e ⁻⁴ | 1,4346 | | | 6,11e ⁻⁴ | 5,4363 | 0,2128 | 13,1502 | 0,2246 | 22,4081 | 1,2487 |
| 16 | 10 | 11 | 7 | 7 | | | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | | | | 0,1974 | 13,1631 | 0,2152 | 20,0623 | 1,1879 |

Continuação da Tabela A.3.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|---|---|---------------------|--------|---------------------|--------|--|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 17 | 7 | 11 | 4 | 4 | 8,08e ⁻⁴ | 3,5762 | | | | 2,33e ⁻³ | 3,3236 | 1,97e ⁻³ | 6,9531 | 0,0475 | 4,3774 | 0,0524 | 4,8414 | 0,3070 |
| 18 | 7 | 11 | 8 | 4 | | | | | | 8,97e ⁻⁴ | | | | 0,0312 | 3,0052 | 0,0254 | 4,8673 | 0,1361 |
| 19 | 7 | 11 | 4 | 8 | | | | | | 2,33e ⁻³ | | | | 0,1308 | 4,2858 | 0,1409 | 18,4683 | 0,7605 |
| 20 | 7 | 11 | 8 | 8 | | | | | | 8,97e ⁻⁴ | | | | 0,1145 | 3,0732 | 0,1095 | 18,5015 | 0,5683 |
| 21 | 6 | 11 | 4 | 4 | 8,92e ⁻⁴ | 4,0869 | 5,04e ⁻⁴ | 0,8231 | | 2,33e ⁻³ | 3,3236 | 1,97e ⁻³ | 6,9531 | 0,0501 | 5,0259 | 0,0562 | 4,8377 | 0,3288 |
| 22 | 6 | 11 | 8 | 4 | | | | | | 8,97e ⁻⁴ | | | | 0,0323 | 2,3309 | 0,0275 | 4,8643 | 0,1574 |
| 23 | 6 | 11 | 4 | 8 | | | | | | 2,33e ⁻³ | | | | 0,1334 | 4,9745 | 0,1447 | 18,4651 | 0,7822 |
| 24 | 6 | 11 | 8 | 8 | | | | | | 8,97e ⁻⁴ | | | | 0,1156 | 2,3996 | 0,1111 | 18,4989 | 0,5806 |
| 25 | 10 | 11 | 4 | 4 | 6,98e ⁻⁴ | 3,8210 | | | | 2,33e ⁻³ | 3,3236 | 1,97e ⁻³ | 6,9531 | 0,1088 | 14,0112 | 0,1201 | 4,8135 | 0,7173 |
| 26 | 10 | 11 | 8 | 4 | | | | | | 8,97e ⁻⁴ | | | | 0,0813 | 8,1866 | 0,0736 | 4,8442 | 0,4736 |
| 27 | 10 | 11 | 4 | 8 | | | | | | 2,33e ⁻³ | | | | 0,1920 | 13,9125 | 0,2084 | 18,4018 | 1,1703 |
| 28 | 10 | 11 | 8 | 8 | | | | | | 8,97e ⁻⁴ | | | | 0,1645 | 8,0942 | 0,1621 | 18,4407 | 0,9270 |

Tabela A.4 – Resultados dos balanços de massa global e por componente para as combinações de modelos de calibração para o sistema quaternário: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + n-hexano (3) + ácido oléico comercial (15,09 % de ácido em óleo) (4) a 25 °C.

| Combinações | FO | | | | | | | | FS | | | | COMPONENTES | | | | |
|-------------|----|----|----|---|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|-------------|---------|--------|---------|--------|
| | | | | | Acido | | Hexano | | Acido | | Hexano | | Óleo | Acido | Etanol | Hexano | Global |
| | 4 | 3 | 4 | 3 | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | RMSECV | Erro | | | | | |
| 1 | 9 | 9 | 9 | 6 | | | | | 1,09e ⁻³ | 1,1642 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,1191 | 6,7233 | 0,1184 | 14,1989 | 0,7031 |
| 2 | 9 | 9 | 9 | 7 | | | 7,59e ⁻⁴ | 2,9723 | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1583 | 6,6780 | 0,1609 | 24,4937 | 0,9794 |
| 3 | 9 | 9 | 10 | 6 | | | | | 1,08e ⁻³ | 1,0384 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,1493 | 10,1001 | 0,1794 | 14,1718 | 0,9030 |
| 4 | 9 | 9 | 10 | 7 | 1,16e ⁻³ | 2,2321 | | | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1885 | 10,0535 | 0,2218 | 24,4603 | 1,1789 |
| 5 | 9 | 10 | 9 | 6 | | | | | 1,09e ⁻³ | 1,1642 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,0826 | 6,7461 | 0,1046 | 4,8426 | 0,4928 |
| 6 | 9 | 10 | 9 | 7 | | | 7,6e ⁻⁴ | 0,9915 | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1155 | 6,7058 | 0,1433 | 15,1455 | 0,7741 |
| 7 | 9 | 10 | 10 | 6 | | | | | 1,08e ⁻³ | 1,0384 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,1128 | 10,1228 | 0,1656 | 4,8161 | 0,6927 |
| 8 | 9 | 10 | 10 | 7 | | | | | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1458 | 10,0813 | 0,2042 | 15,1126 | 0,9737 |
| 9 | 10 | 9 | 9 | 6 | | | | | 1,09e ⁻³ | 1,1642 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,0998 | 5,4739 | 0,1009 | 14,2289 | 0,6340 |
| 10 | 10 | 9 | 9 | 7 | | | 7,59e ⁻⁴ | 2,9723 | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1391 | 5,4293 | 0,1435 | 24,5274 | 0,9103 |
| 11 | 10 | 9 | 10 | 6 | | | | | 1,08e ⁻³ | 1,0384 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,1169 | 7,8332 | 0,1455 | 14,2031 | 0,7708 |
| 12 | 10 | 9 | 10 | 7 | 9,93e ⁻⁴ | 3,0204 | | | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1562 | 7,7874 | 0,1879 | 24,4953 | 1,0469 |
| 13 | 10 | 10 | 9 | 6 | | | | | 1,09e ⁻³ | 1,1642 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,0632 | 5,4956 | 0,0871 | 4,8693 | 0,4236 |
| 14 | 10 | 10 | 9 | 7 | | | 7,64e ⁻⁴ | 0,9915 | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,0962 | 5,4558 | 0,1258 | 15,1758 | 0,7049 |
| 15 | 10 | 10 | 10 | 6 | | | | | 1,08e ⁻³ | 1,0384 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,0803 | 7,8548 | 0,1317 | 4,8439 | 0,5603 |
| 16 | 10 | 10 | 10 | 7 | | | | | | | 1,31e ⁻³ | 3,9488 | 0,1133 | 7,8138 | 0,1703 | 15,1441 | 0,8414 |

Continuação da Tabela A.4.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|---|---|---------------------|--------|---------------------|--------|--|---------------------|--------|---------------------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 17 | 9 | 10 | 5 | 6 | 1,16e ⁻³ | 2,2321 | | | | 1,41e ⁻³ | 2,1484 | | 0,0899 | 7,5836 | 0,1190 | 4,8398 | 0,5423 | |
| 18 | 9 | 10 | 6 | 6 | | | | | | 1,12e ⁻³ | 1,8644 | | 0,1351 | 13,0906 | 0,2293 | 4,8033 | 0,8675 | |
| 19 | 9 | 10 | 7 | 6 | | | | | | 1,03e ⁻³ | 1,8428 | | 0,1283 | 12,1493 | 0,2089 | 4,8115 | 0,8128 | |
| 20 | 9 | 10 | 8 | 6 | | | | | | 1,15e ⁻³ | 1,5879 | | 0,0995 | 8,5827 | 0,1367 | 4,8306 | 0,6020 | |
| 21 | 10 | 10 | 5 | 6 | 9,93e ⁻⁴ | 3,0204 | 7,64e ⁻⁴ | 0,9915 | | 1,41e ⁻³ | 2,1484 | 1,35e ⁻³ | 5,0216 | 0,0591 | 5,3130 | 0,0864 | 4,8665 | 0,4084 |
| 22 | 10 | 10 | 6 | 6 | | | | | | 1,12e ⁻³ | 1,8644 | | | 0,1008 | 10,8251 | 0,1941 | 4,8315 | 0,7367 |
| 23 | 10 | 10 | 7 | 6 | | | | | | 1,03e ⁻³ | 1,8428 | | | 0,0947 | 9,8830 | 0,1742 | 4,8394 | 0,6815 |
| 24 | 10 | 10 | 8 | 6 | | | | | | 1,15e ⁻³ | 1,5879 | | | 0,0680 | 6,3132 | 0,1036 | 4,8578 | 0,4687 |
| 25 | 8 | 10 | 5 | 6 | 1,11e ⁻³ | 4,2814 | | | | 1,41e ⁻³ | 2,1484 | | 0,0388 | 3,6235 | 0,0621 | 4,8894 | 0,3105 | |
| 26 | 8 | 10 | 6 | 6 | | | | | | 1,12e ⁻³ | 1,8644 | | 0,0785 | 9,1381 | 0,1685 | 4,8559 | 0,6406 | |
| 27 | 8 | 10 | 7 | 6 | | | | | | 1,03e ⁻³ | 1,8428 | | 0,0727 | 8,1955 | 0,1488 | 4,8635 | 0,5850 | |
| 28 | 8 | 10 | 8 | 6 | | | | | | 1,15e ⁻³ | 1,5879 | | 0,0473 | 4,6243 | 0,0789 | 4,8810 | 0,3712 | |